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

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 ー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。

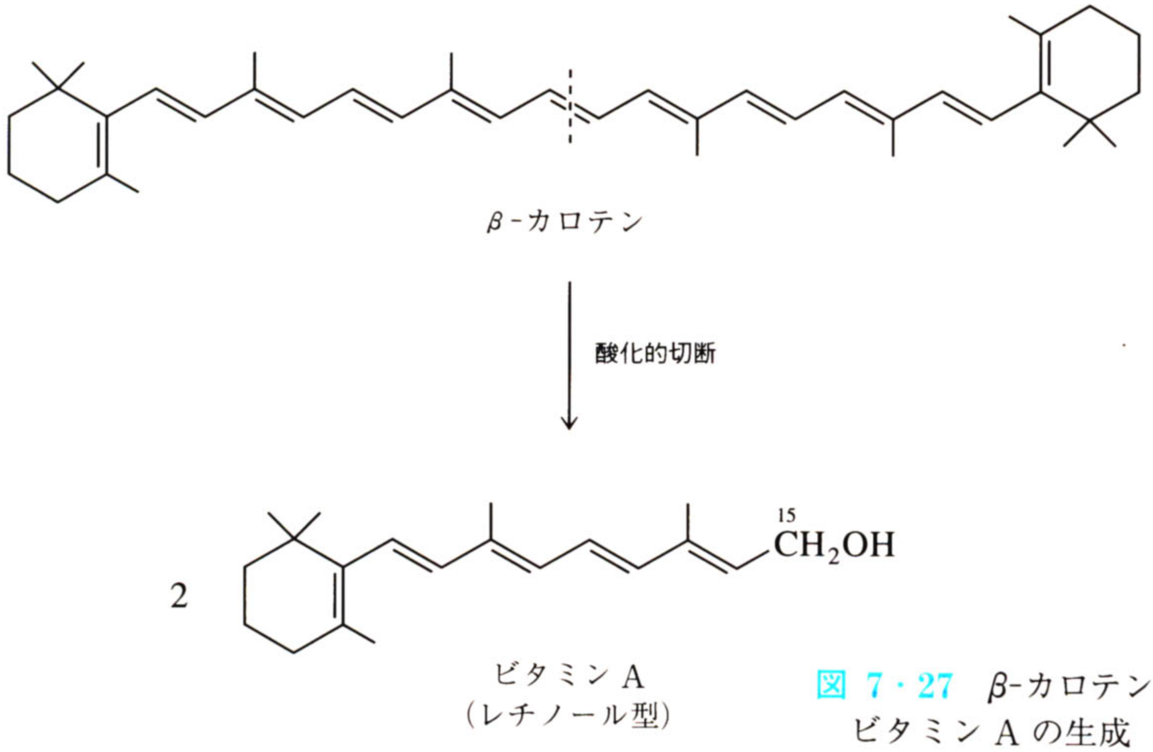
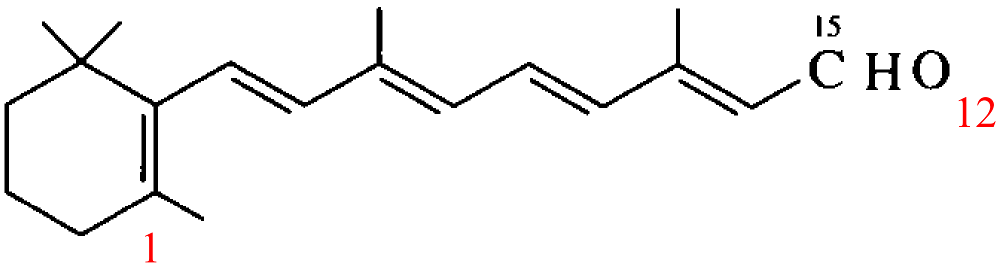
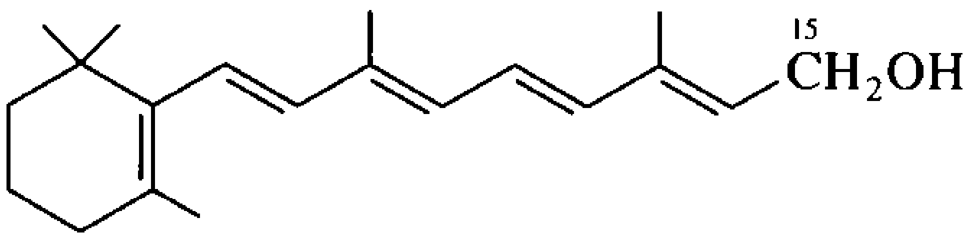


図7・27 β-カロテンからのビタミンAの生成

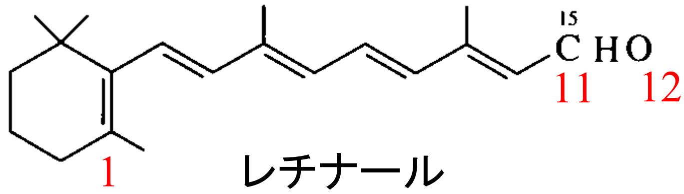
ビタミンAはβ-カロチンのようなカロチノイドから生合成される.



レチナール

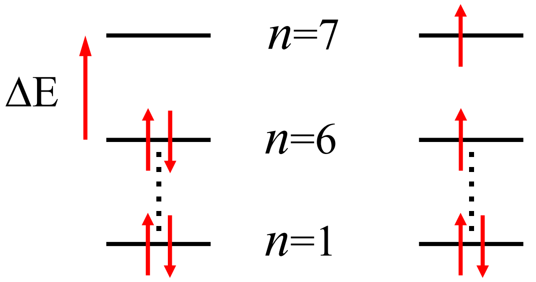


ビタミンA
(レチノール型)



レチナール

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。



基底状態の電子配置　　励起状態の電子配置

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

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、

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

$$\Delta E = E_7 - E_6$$
$$= (2 \times 6 + 1)\frac{h^2}{8mL^2}$$
$$= \frac{13 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times (9.110 \times 10^{-31}) \times (1.54 \times 10^{-9})^2}$$
$$= 3.30 \times 10^{-19}\,\text{J}$$

(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。

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$
$$= \frac{13h^2}{8mL^2} \times \frac{1}{h}$$
$$= \frac{13h}{8mL^2}$$
$$= \frac{13 \times \left(6.626 \times 10^{-34}\right)}{8 \times \left(9.110 \times 10^{-31}\right) \times \left(1.54 \times 10^{-9}\right)^2}$$
$$= 4.98 \times 10^{14}\,\mathrm{s}^{-1} \left(\lambda = 602\,\mathrm{nm}\right)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8}{4.98 \times 10^{14}}$$
$$= 6.02 \times 10^{-7}\,\mathrm{m} = 602\,\mathrm{nm}$$

「箱の中の粒子モデル」で計算された振動数は$4.98 \times 10^{14}\,\mathrm{s}^{-1}$、波長は602nmである。all-trans-レチナールの吸収極大波長$\lambda_{max} \approx$ 370nm(†)であり、計算値は1.6倍大きい。β ー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)

307

○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、

$E=J_z^{\,2}/2I$　（J_zはJのz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。

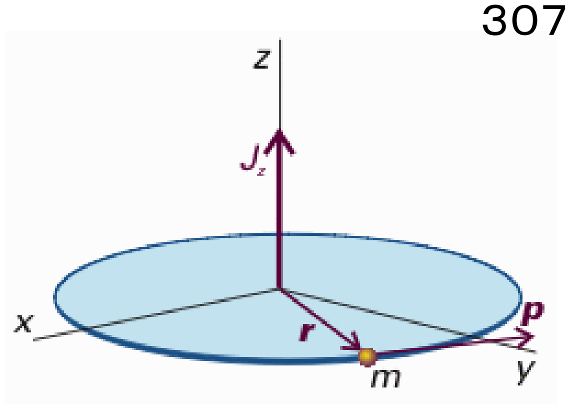


図9・27　xy面内にある半径rの円形通路上の質点mの粒子

角運動量

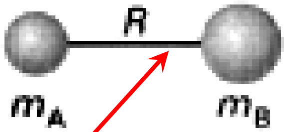
=位置ベクトル×運動量

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

EX

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$I=\Sigma mr^2$は、

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2$$
$$= m_A\{R \cdot m_B／(m_A+m_B)\}^2 + m_B\{R \cdot m_A／(m_A+m_B)\}^2$$
$$= R^2 \cdot m_A m_B／(m_A+m_B)$$
$$= R^2 \cdot m_A m_B／m$$
$$= \mu R^2$$

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

307

(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,

$$\boxed{J_z = \pm hr/\lambda}$$

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。

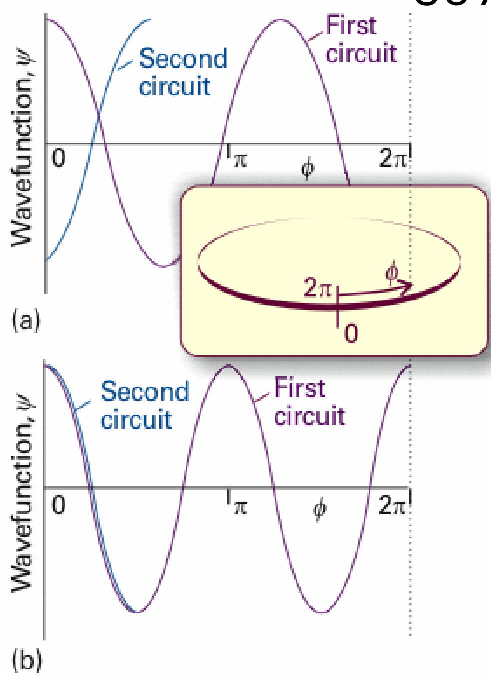
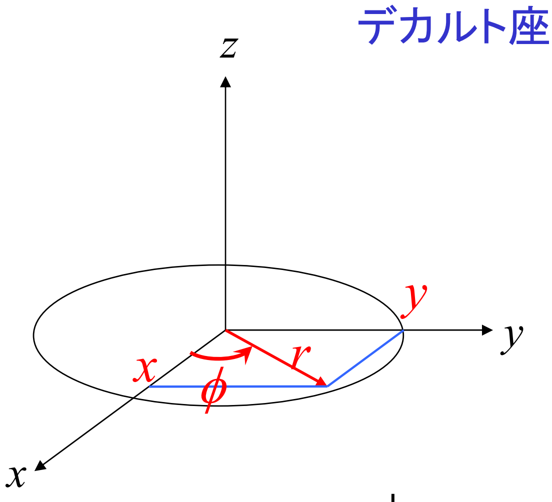


図9・28 環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

根拠9・5　環上の粒子のエネルギーと波動関数　308

デカルト座標(x,y)と極座標(r,ϕ)の変換式



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

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

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

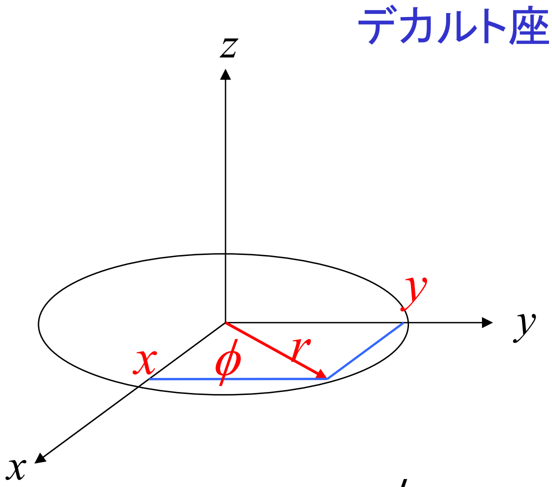
同様に

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

「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　308

デカルト座標(x,y)と極座標(r,ϕ)の変換式



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

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

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

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

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

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

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

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

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。

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

（慣性モーメント　$I = mr^2$）

シュレディンガー方程式

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

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

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

$$= -m_l{}^2\Psi$$

ここで、

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

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・・・2個

（極座標）変数ϕ・・・1個

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

一般解は $$\Psi(\phi) = Ne^{\pm i m_l \phi}$$

ここで、N は規格化定数である。

$$\int \Psi_m^* \Psi_n \mathrm{d}\tau = 1$$

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

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

したがって、 $$\boxed{\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm i m_l \phi}}$$

波動関数は1価でなければならないので、

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

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.

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。

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

したがって，エネルギー E も量子化されている。

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{J_z^2}{2mr_2} = \frac{J_z^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

（＋、－は右回りと左回りに対応している）

(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

$$E=\frac{m_l^2\hbar^2}{2I},\ m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

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

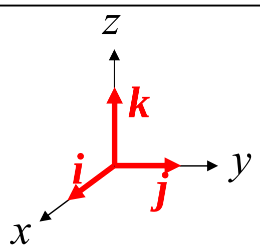
変数	演算子
x	$\to \hat{x}$
p_x	$\to \hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

量子力学的角運動量演算子

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

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

$$\begin{cases}J_x=(yp_z-zp_y)\\ J_y=(zp_x-xp_z)\\ J_z=(xp_y-yp_x)\end{cases}$$

古典力学と量子力学の対応

変数	演算子
x	$\to \hat{x}$
p_x	$\to \hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

量子力学的角運動量演算子

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

極座標表示にすると

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

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

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

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

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

極座標表示を用いると

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

J_zを $\Psi m_l(\phi)$に作用させる

$$\hat{J}_z\Psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}Ne^{\pm im_l\phi} = -i\hbar N\left(\pm im_l\right)e^{\pm im_l\phi}$$

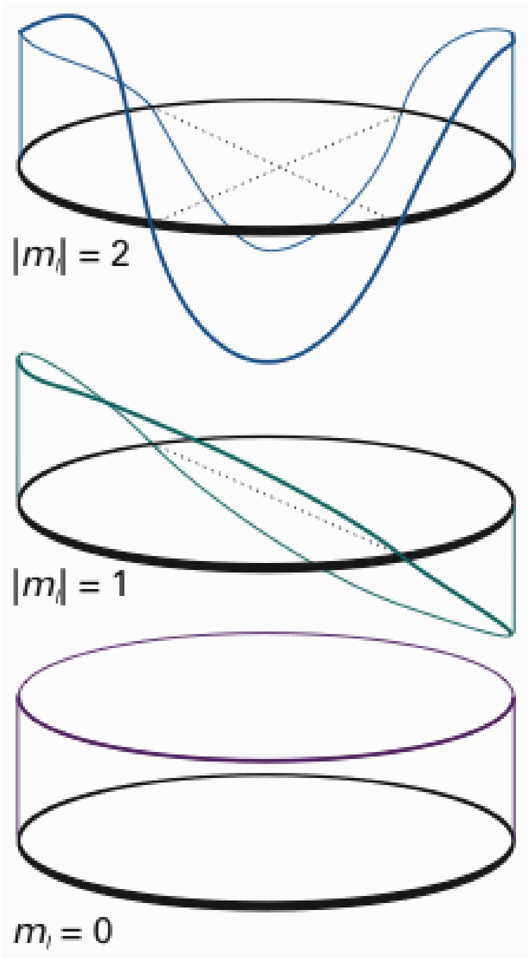
$$= -i^2\left(\pm m_l\hbar N\right)e^{\pm im_l\phi}$$

$$= \left(\pm m_l\hbar\right)Ne^{\pm im_l\phi}$$

$$= \left(\pm m_l\hbar\right)\Psi$$

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

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



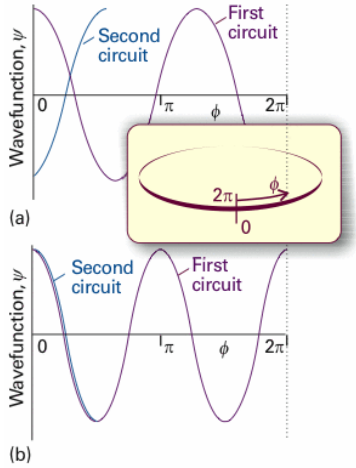


図9･28　環上の粒子のシュレディンガー方程式の二つの解

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。

1周回って位相が合うための境界条件

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

$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}e^{\pm i2\pi m_l}$$

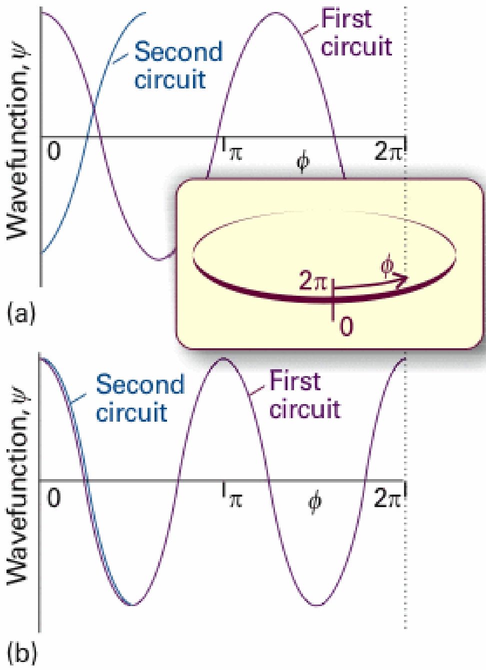
$$1=e^{\pm i2\pi m_l}$$

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

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

$$\therefore m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

mは整数でなければならない.



$$\boxed{\Psi_{m_l}(\phi)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}e^{\pm im_l\phi},\quad m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots\quad E=\frac{m_l^2\hbar^2}{2mr_2}=\frac{m_l^2\hbar^2}{2I}}$$

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			$e^{\pm i m_l \phi}$
球面上の3次元回転運動	一定	ゼロ		$P_l^{\|m_l\|}(\cos\theta)$	
水素原子の電子の運動	変数	クーロン引力 $V=-\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$	$(\dfrac{\rho}{n})^l L_{n,l} e^{-\frac{\rho}{2n}}$		

$L_{n,l}$:ラゲール多項式

$P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$:ルジャンドル多項式

$n = 1,2,3\cdots$

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

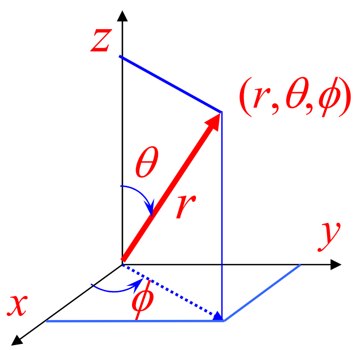
$m_l = -l,-l+1,\cdots,l-1,l$

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

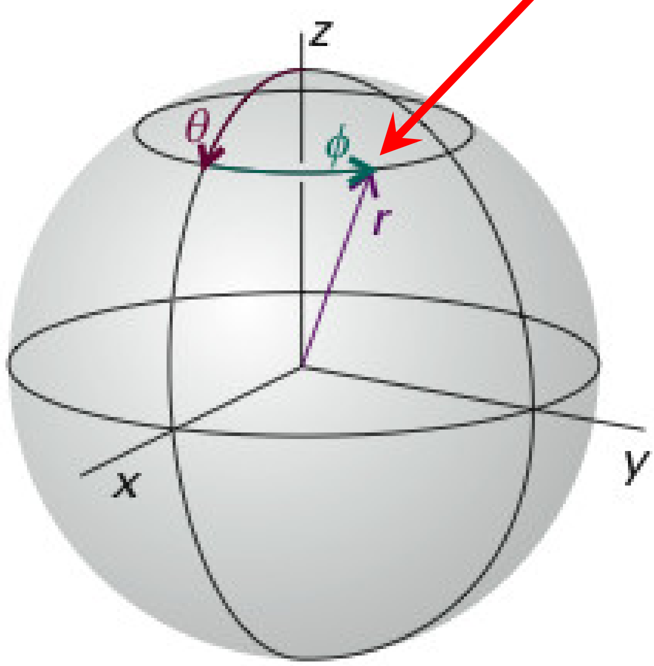
$$\boxed{\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V}$$



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。

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

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



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

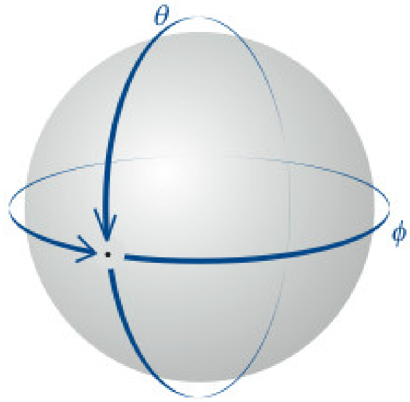
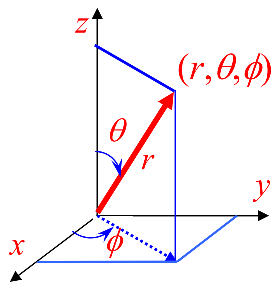


図9・35　球面極座標

三次元デカルト座標→三次元極座標

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

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



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

根拠9・7　変数分離法の球面上の粒子への応用

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

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

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

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

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。

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

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

三次元デカルト座標から三次元極座標への変換

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

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

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

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Lambda^2}{r^2}+V$$

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

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

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

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

$$= -\varepsilon\Psi$$

ここで、$I = mr^2, \quad \varepsilon = \dfrac{2EI}{\hbar^2}$

$\Psi(\theta,\phi)$は変数分離することができる

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

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

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

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

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,

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

(A)は，二次元の回転運動で既に解いたものと同じである

$$\Psi_{m_l}(\phi)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}e^{\pm i m_l \phi},\quad m_l=0,\pm1,\pm2,\ldots$$

(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．

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

ここで，

$$\boxed{\varepsilon=\frac{2IE}{\hbar^2}=J(J+1)}$$

でなければばならない．

$J=0, 1, 2, \ldots, J \geqq |m|$である．

ルジャンドル陪多項式

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

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

は **球面調和関数$Y_{l,m}(\theta,\phi)$** とよばれる．

ここで量子数 $\boldsymbol{m_l}$ と $\boldsymbol{l}$ が現れる．

$$\boxed{l=0,1,2,\cdots,\qquad m_l=-l,-l+1,\ldots,0,\ldots,l-1,l}$$

これらは，水素原子の波動関数にも現れ，$\boldsymbol{l}$ は**方位量子数**，$\boldsymbol{m_l}$は**磁気量子数**とよばれる．

エネルギーEは，

$$\boxed{E=l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I},\qquad l=0,1,2,\cdots}$$

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.

$$l=0,1,2,\cdots,\qquad m_l=-l,-l+1,\ldots,0,\ldots,l-1,l$$

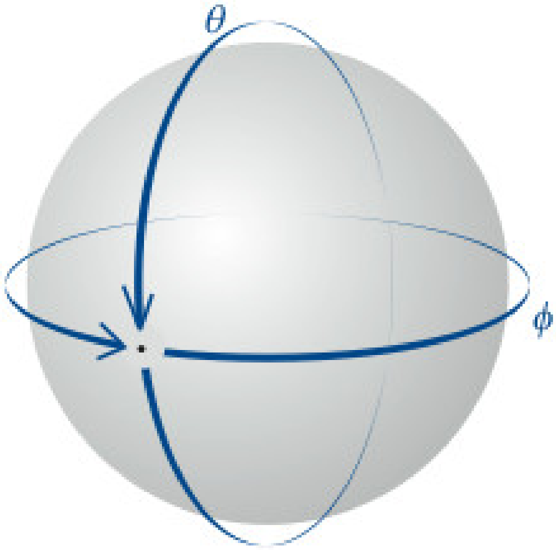


図9・34　球面上の粒子の波動関数は2つの境界条件を満たさなければならない。この要請から、粒子の回転状態を表す角運動量状態に対して2つの量子数が生じる。

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

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

$$l=0,1,2,\cdots,\qquad m_l=\underbrace{-l,-l+1,\ldots,0,\ldots,l-1,l}_{\text{各}l\text{に対して}2l+1\text{個の}m_l}$$

（2）エネルギー準位と多重度

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

多重度　$g_l=2l+1$

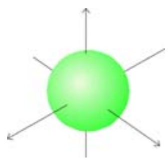
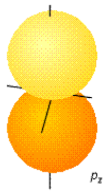
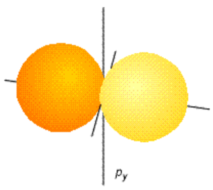
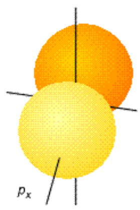
lの与えられた値に対して，m_lの許される値が$2l+1$個ある。すなわち，各エネルギー準位の多重度は$2l+1$である。

EX

表9・3　球面調和関数$Y_{l,m}(\theta,\phi)$

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

EX

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　$\pm$ 1	$\sin\theta\cos\phi$	

1，±1は有理化して，

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

と

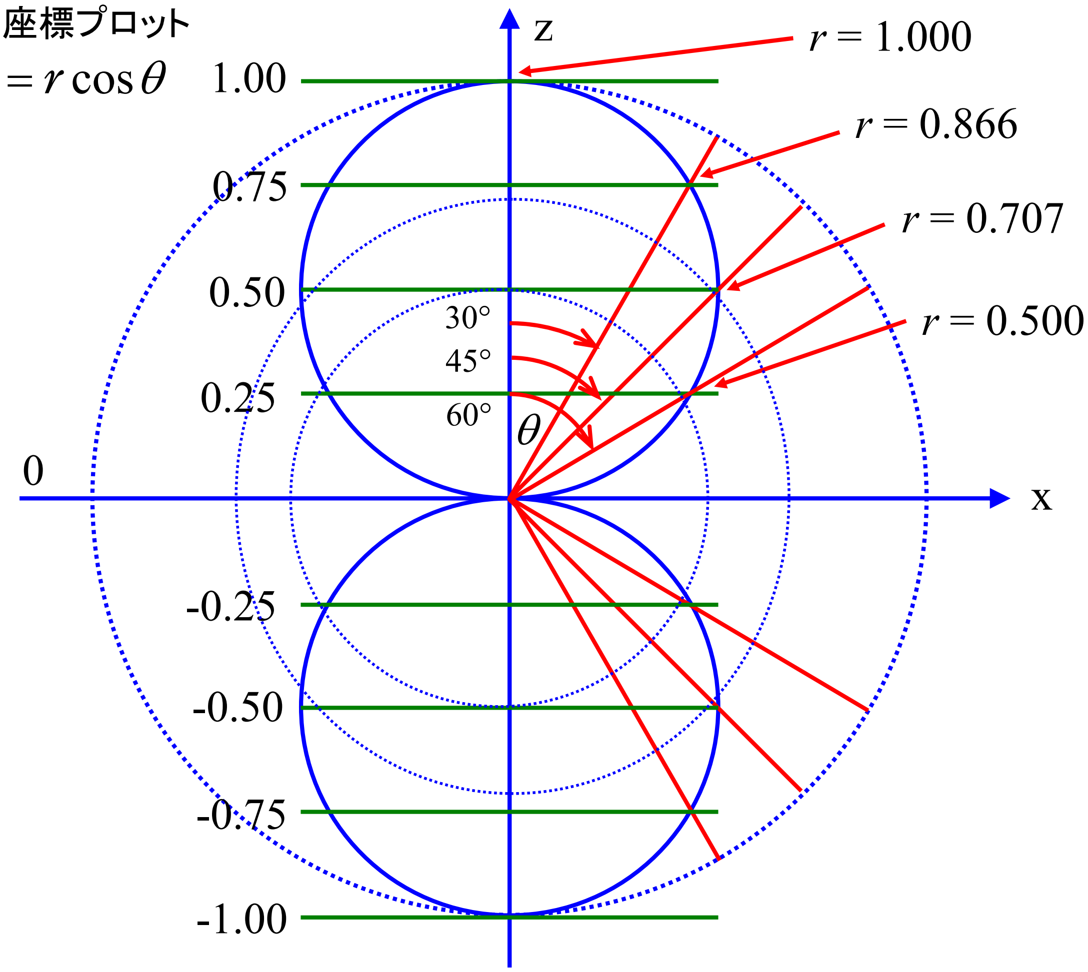
$$\frac{i}{2}\left(Y_{1,1}-Y_{1,-1}\right)$$

を示してある。

極座標プロット

$z = r\cos\theta$

EX



$z = r\cos 30^\circ$

$= \frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2}$

$= 0.75$

$z = r\cos 45^\circ$

$= \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}$

$= 0.5$

$z = r\cos 60^\circ$

$= 0.5 \times 0.5$

$= 0.25$

(c)空間量子化

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$m_l=l,\ l-1,\ldots-l+1,-l$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．

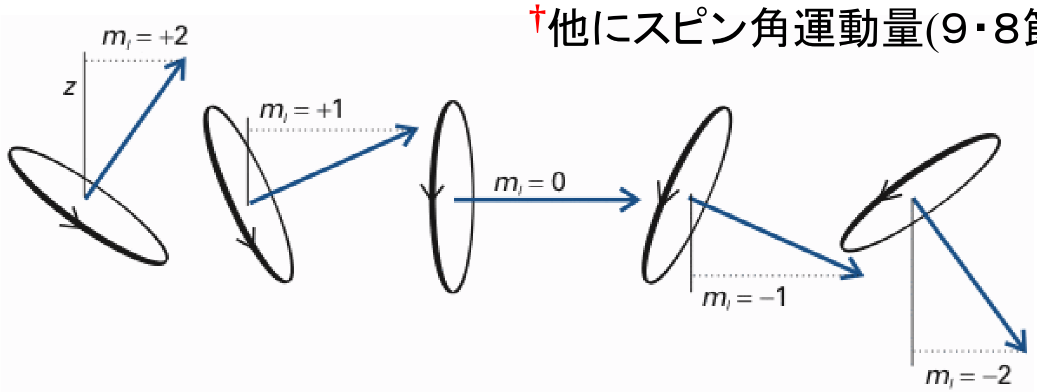


図9・38　$l=2$のときの角運動量の許される値

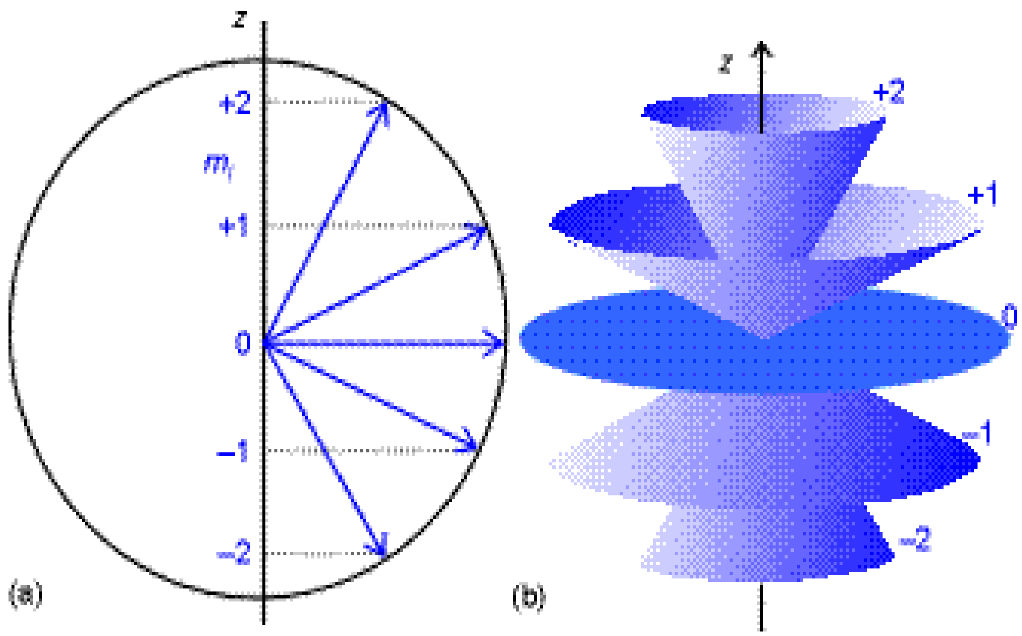
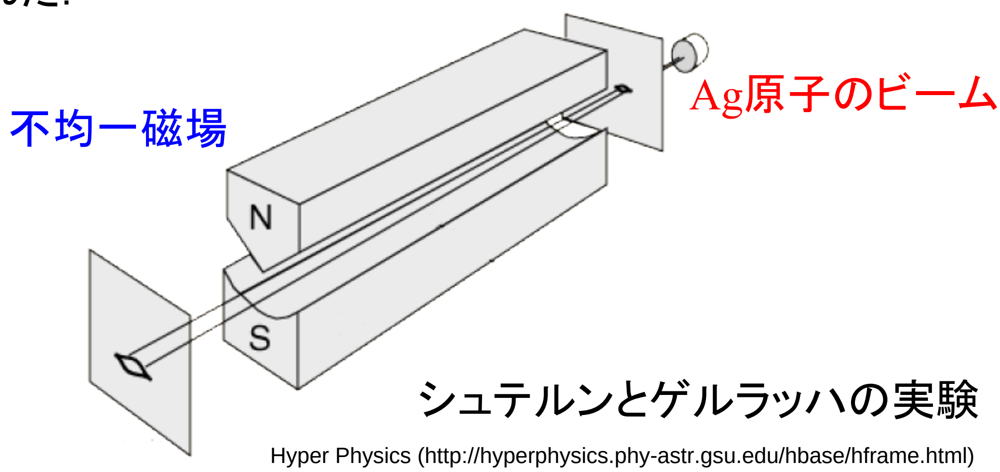


図9．40　角運動量のベクトルモデル　(a)は図9．38をまとめたものであるが，z軸の回りの方位角は確定できないので，(b)のように円錐上のどこかにあって方位は特定できないモデルの方が良い．

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

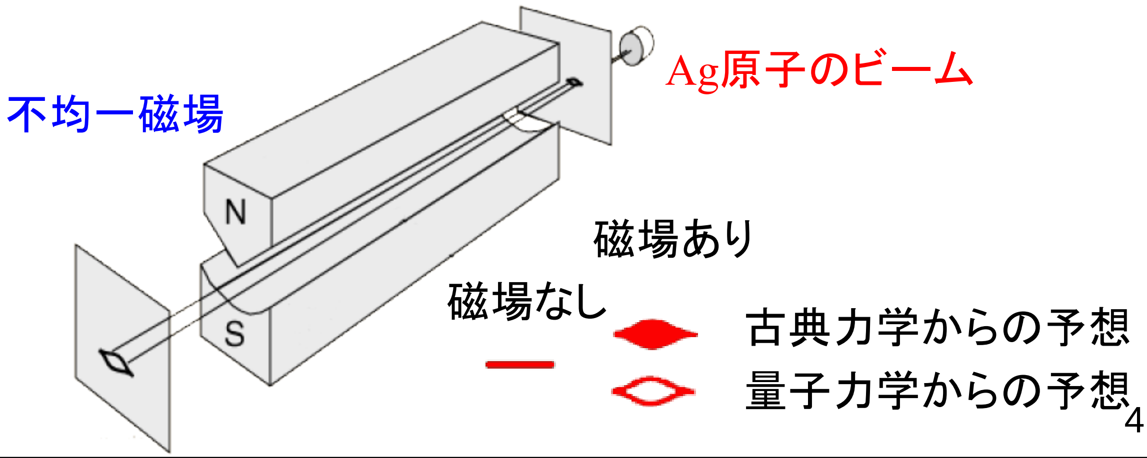
Hyper Physics (http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html)

318

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.



315

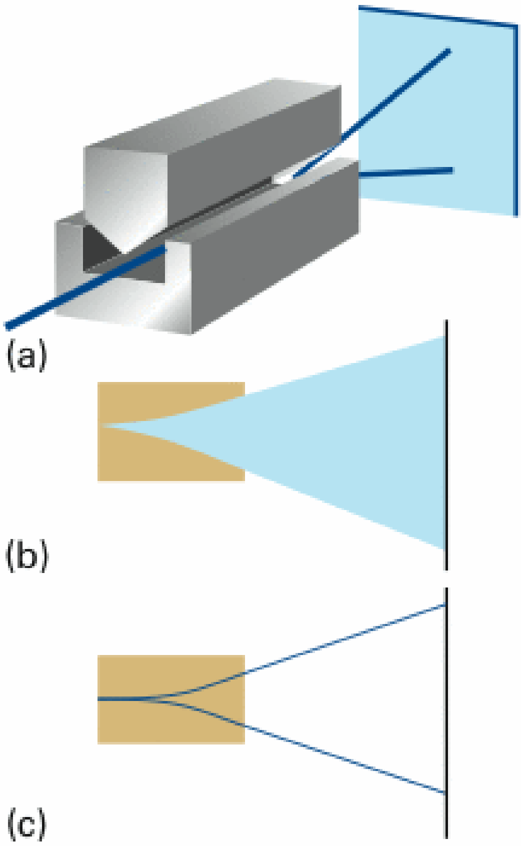


図9・39　シュテルン-ゲルラッハの実験

(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，

$\boxed{\text{Ag原子ビームの2本の帯}}$

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．

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

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

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]$4d^{10}5s^1$

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.

⇩

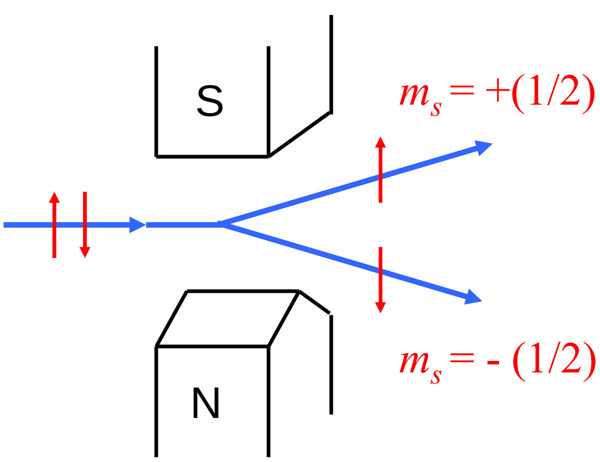
電子に, 軌道角運動量以外の新しい角運動量の寄与がある.

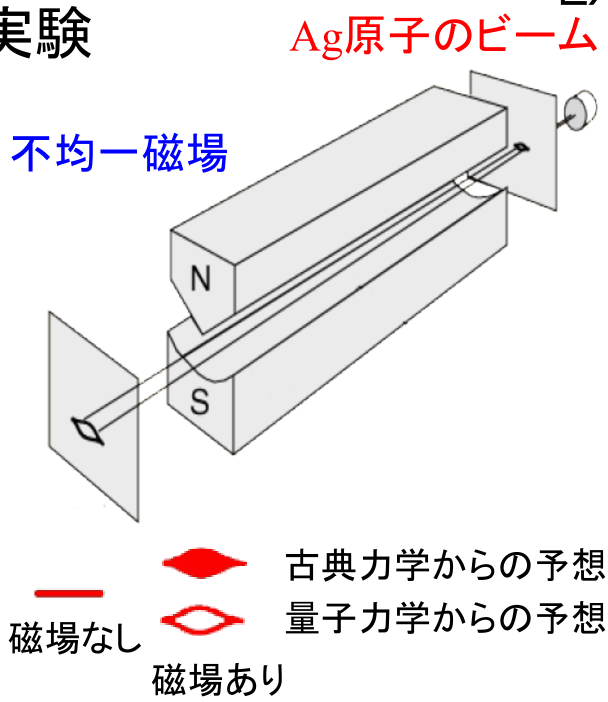
⇩

スピン角運動量

EX

シュテルン・ゲルラッハの実験





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.

EX

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

ブレチスラブ・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。

大場一郎 訳

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

Bretislav Friedrich, Dudley Herschbach

浸透性のソーダ水から原子ビームへ

パリティ

Vol.19, No.11,

17-26 (2004)

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

From osmotic soda to atomic beams

Physics Today, **56**, 53-59(2003)

47

EX

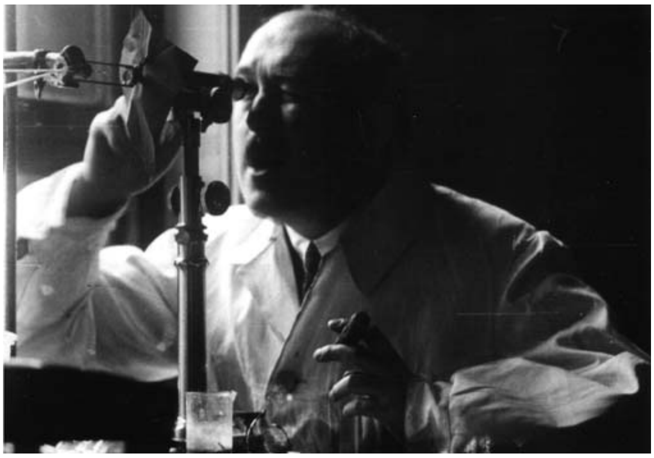
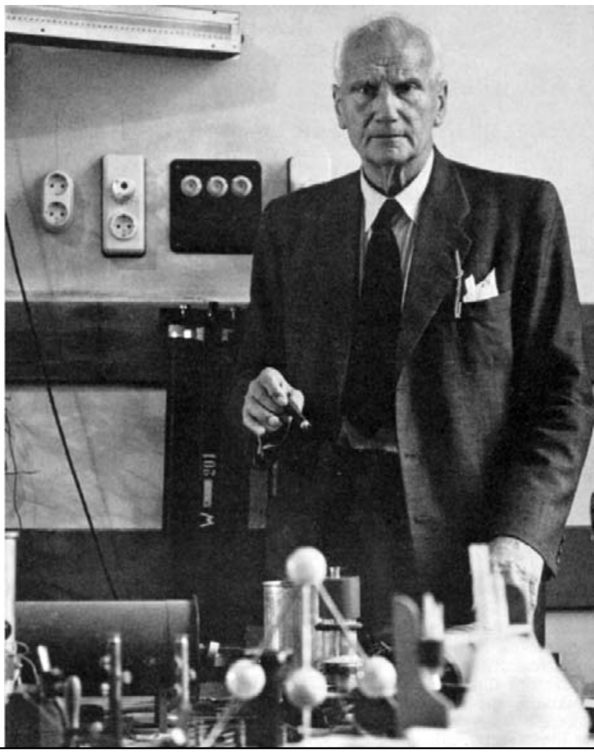


Figure 2. **Otto Stern (1888–1969)**, cigar in hand, working in his molecular beam laboratory at the Institute for Physical Chemistry in Hamburg, about 1930. (Photo courtesy of Peter Toschek.)

Otto Stern

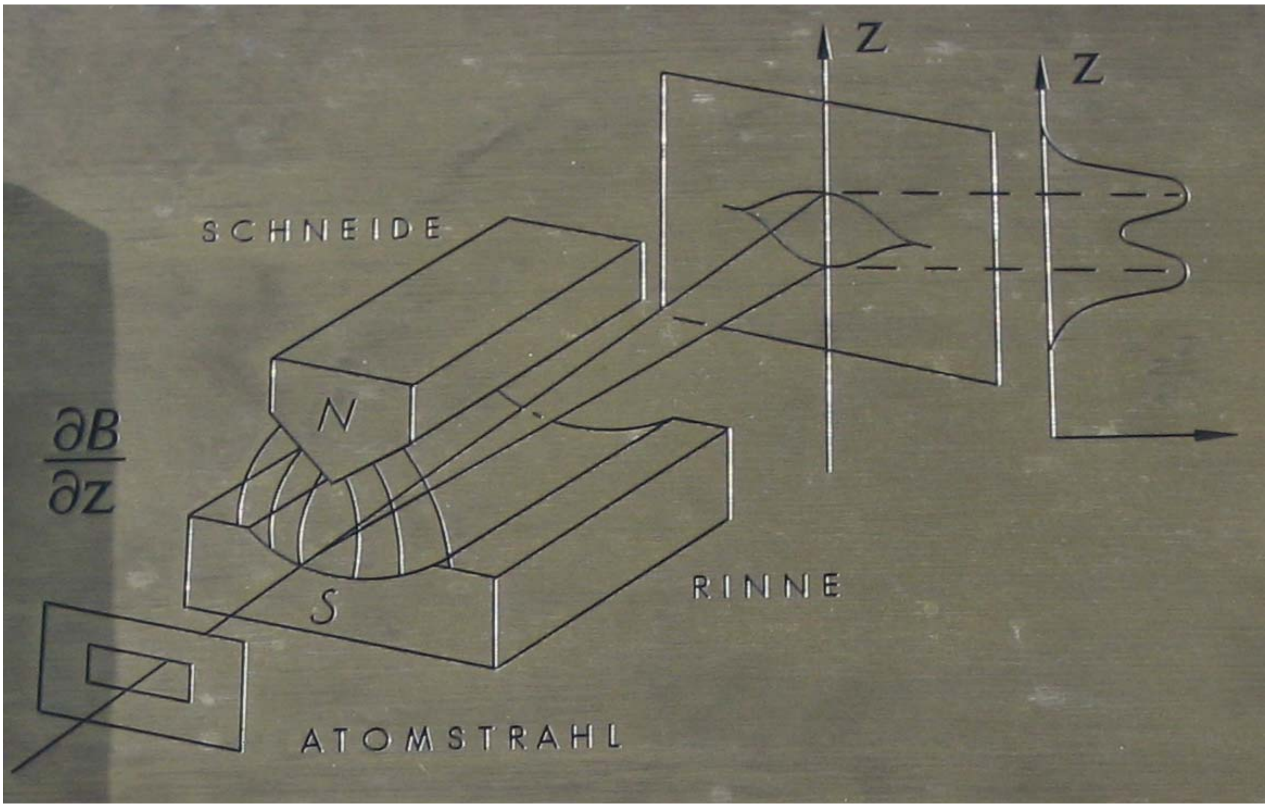
The Nobel Prize in Physics 1943

Figure 3. **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

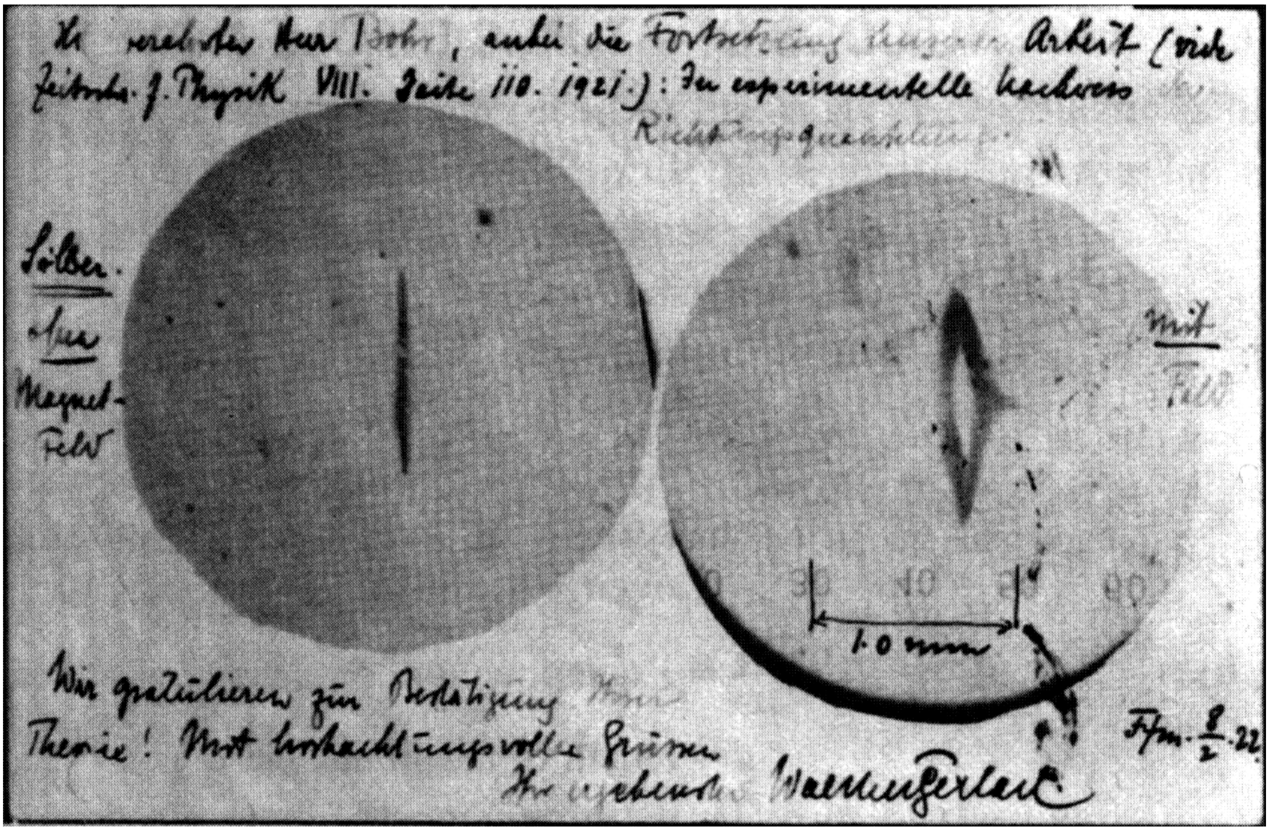
ドイツのフランクフルトでシュテルンとゲルラッハが実験をした建物の入り口に2002年2月、彼らを業績を記念して掲げられた記念プレート. 中央の実験結果の拡大図を次のページに示す.



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、ボーアに宛てたゲルラッハの葉書

Physics Today, **56**, 53-59(2003)

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　$m_S = s, s-1, \ldots, -s+1, -s$　　$2s+1$個の値をとりうる

シュテルンｰ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，電子スピンが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．