

【 n, l, m 量子数の意味】

先週までに、水素原子、つまり正の電荷を持った原子核(プロトン)と、負の電荷を持った1個の電子の問題のように、ほとんど1つの電子の問題と考えることができる1体問題で、 r にだけ関係するポテンシャル(クーロンポテンシャル等)が電子に作用する問題を解いてきました。

何度も書きますが、量子力学の基本方程式は、シュレジンガーの波動方程式で、

$$H\psi = E\psi$$

$H = T + U$, T 運動エネルギー、 U ポテンシャルエネルギー：つまり全エネルギーの微分方程式を立てることから始まり、

ハミルトニアン H の中の運動エネルギーは、運動量演算子(微分演算子)

$$p = -i\hbar\nabla \left(= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \text{ で表されて、一次元では、 } p^2/2m \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \text{ となりますし、}$$

水素原子の問題のように3次元では、 $\frac{p^2}{2m} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ のようになります。

このハミルトニアンの中の、ポテンシャルエネルギーの部分を代入します。水素原子の場合のように、原子核と電子の間に働くクーロンポテンシャルの場合には、 $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$ の形の r にだけ関係するポテンシャルエネルギーを代入すればよいことになります。

この問題は、ポテンシャルが r にだけ関係するので、球対称な座標系を使うのが便利ですから、極座標系をつかいます。動径方向(半径方向)だけに関係する波動関数 R と、二つの角度の方向、 θ と ϕ にだけ関係する波動関数、 Θ 、 Φ の三つの波動関数の掛け算で、全体の波動関数が成り立つとして微分方程式を解く方法(変数分離法)で、それぞれの波動関数を求めてきました。

その結果、結局得られた波動関数は、 Φ 方向の波動関数が一番単純な微分方程式で簡単な形で得られ、 $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$ となりました。 Θ 方向の波動関数は、いささか複雑な形をしていましたが、ルジャンドル陪関数

で与えられてその解は、三角関数の多項式で表される Θ_l^m と求められることを示しました。最後に残った半径方向(動径方向)の波動関数 R は、ここで初めてポテンシャルの項が出てくるわけですが、ラゲールの多項式 $L_p(x)$ を用いて $R(r) = r^l \times L(r) \times e^{-ar}$ となりました。

ここまで、三種類の量子数が現れてきました。 n, l, m です。

n は、水素原子の電子のエネルギー固有値

$$E = -\frac{mk_0^2 q^4}{2(l+1)^2 \hbar^2} = -\frac{mq^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \times \frac{1}{(l+1)^2} \equiv -\frac{mq^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \times \frac{1}{n^2}$$

を与えますから、電子のエネルギーを決めるので主量子数と呼ばれます。この式の m は電子の質量で、量子数ではありません。 n は電子のエネルギーに直接関係してきますから、その意味は明確ですが、エルやエムは直接にはエネルギーを決めないで、意味が分かりづらい。しかし、 n が決まると、エルやエムは勝手な値をとることが出来るわけではなく、エルは0から n までの整数ですし、エムはプラス・マイナスのエルですから、

$$l = 0, \dots, n$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, l-1, l$$

ですから、やはりエネルギーには関係しそうです。

しかしエルやエムのもっと直接的な意味は、電子分布に現れてきます。 Θ に関係する波動関数、つまり地球で言えば緯度の方角の角度に関係する波動関数は、ルジャンドル陪関数で与えられてその解は、三角関数の多項式で表される Θ_l^m と求められることを示しましたが、 Φ 方向の波動関数と合わせて $\Theta_l^m \times \Phi$ が角度方向の

波動関数を現すわけですが、電子の存在確率密度分布は、その大きさの二乗で表されますから、 $|\Theta_l^m \times \Phi|^2$ 電子の角度方向にどのような分布を持っているかを示すことになります。その様子は参考書の145ページなどに示されていますが、エルとエムの二つの量子数によって、このような電子の存在確率密度の偏りが生じていることに対応していることが分かります。

これまで、エネルギーについては量子化・つまり主量子数という整数によって飛び飛びの値しかもち得ないという「量子化」されるということが、電子のような非常に小さな世界で起こることを示してきました。

そのほかにも、運動量・ここでは角度に関係した・電子の軌道運動のような回転運動に関係した角運動量の量子化が生じてきます。エルとエムはその角運動量の量子化に関係してきます。

【角運動量】

角運動量自体は、古典的な力学でも出てくるもので、回転する運動体の回転の半径・腕の長さで運動体の回転速度に関係しています。つまり角運動量 L は $L = r \times p$ で与えられます。これは位置 r も運動量 p もベクトルで、角運動量 L は r と p のベクトルの外積・ベクトル積です。ですから、この角運動量は保存的・つまり時間が変化しても変化しない性質を持っています。このことは、 L を時間微分してみると簡単に分かります。

$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial r}{\partial t} \times p + r \times \frac{\partial p}{\partial t}$ ですが、位置ベクトルの時間微分は速度であって、運動量 p は質量 \times 速度ですから、これらは同じ方向・つまり平行なので、第一項のベクトル積はゼロになります。第二項についても、運動量の微分つまり加速度は移動方向と同じなので、つまり平行ですから、第二項もゼロになりますから、結局角運動量 L の時間微分はゼロなり、**時間的な変化は無い**・・・ということになり、これを**保存される**・・・といいます。

量子力学では、運動量は運動量演算子で表されますから、一次元では $p = -i\hbar \nabla \left(= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)$ となりますから、これを $L = r \times p$ に入れると、量子力学の角運動量になります。角運動量が保存することは、量子力学でも成り立たなければなりません。シュレジンガー波動方程式を解いた結果得られる波動関数は、時間の項が入っていない、時間に依存しない関数でした。その状態にいる電子は、一定の角運動量を持っているはずですが、これは少し古典力学的な表現ですが、角運動量が L で中心からの距離が r の場合、速度 v は $v = \frac{L}{mr}$ となって、この

場合、電子という粒子の向心力は $\frac{mv^2}{r} = \frac{L^2}{mr^3}$ になります。この向心力は、中心力と同じになるはずですが、もし

電子の運動が円運動であれば、角速度も一定で、半径 r 方向の運動はなく、 Θ と Φ 方向の角度方向だけの運動になります。これは中心力を作る、例えばクーロンポテンシャルのほかに、遠心力ポテンシャルがあつて、 r 方向のつりあいがとれているから・・・と考えると理解しやすい。この遠心力ポテンシャルは、向心力 $\frac{L^2}{mr^3}$ の符号を逆にして、つまりマイナスにして、 r で積分すると求められます。つまり、働く力は、ポテンシャルの微分で求められます

から、ポテンシャルは逆に、力を積分することで求まるわけですが、従って、遠心力ポテンシャルは $V(r) = \frac{L^2}{2mr^2}$ と求められます。

ここで、動径方向の波動関数 R に対する、少し変形した形のシュレジンガーの波動方程式を比較すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{R''(r)}{R(r)} + \frac{2R'(r)}{rR(r)} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} + U(r) = E \quad \text{ですから、} U \text{ は向心力ポテンシャルですから、それとつりあう遠心力}$$

ポテンシャルは $V(r) = \frac{L^2}{2mr^2}$ と、クーロンポテンシャルから出てくる $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ が対応していることが分かります。

ここから、角運動量 L と方位量子数 l との関係が、 $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ が示されます。つまり、**角運動量 L** は、 $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$

それ自体は整数ではなく中途半端な数字ですが、いずれにしても連続的な値を持つものではなく、方位量子数 l という整数で**量子化される**ことが分かります。

磁気量子数 m についてはちょっとはしります・・・

角運動量 L が $L = r \times p$ で与えられ、量子力学では、運動量が微分演算子になり、一次元では

$$p = -i\hbar \nabla \left(= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \text{ となりますから、これを } L = r \times p \text{ に入れると、量子力学の角運動量になることは示しました。}$$

ですから、このベクトル積を実行すると、角運動量 L の z 成分は

$$L_z = xp_y - yp_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \text{ と変形できるので、(この変形は参考書の付録261ページを見てください)}$$

ださい) $y(\phi) = e^{im\phi}$ の形の波動関数を作用させると、 $L_z y(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} y(\phi) = m\hbar \times e^{im\phi} = m\hbar y(\phi)$ となります

から、 $H\Psi = E\Psi$ の関係が成り立つときに、ハミルトニアン H という演算子に対して、 Ψ を固有関数といって、 E を固有値といったのと同じように、 **$y(\phi) = e^{im\phi}$ が角運動量 L の z 成分の演算子に対する固有関数で、 $m\hbar$**

が固有値となります。 m の意味は、従って、角運動量の大きさが $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ の時、角運動量の z 成分が量子化

されて、離散的な値・つまり $m\hbar$ しか取れないことを意味しています。 m が異なっても、エネルギーは同じ、つまり縮退していますが、原子に z 方向に磁場を加えると縮退が解けて m に依存したエネルギー準位が現れるので、磁気量子数と呼んでいます。これを**ゼーマン効果**といいます。

【ゼーマン効果】 磁場の影響の量子力学的取り扱い：「擾動論」

初めに電磁気学を復習して磁気モーメントを求めます。電流がつくる磁場は、**ビオ・サバールの法則**で

$$\text{求められますが、} dB(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{ds \times (r-r')}{|r-r'|^3} \text{ で与えられました。半径 } r \text{ の円形コイルに電流 } I \text{ が流れていると}$$

$$\text{き、円の中心で垂直に } z \text{ の位置での磁束密度 } B \text{ は } B_z = \frac{\mu_0 r^2 I}{2(r^2 + z^2)^{3/2}} \text{ 円の中心、} z = 0 \text{ では、} B = \frac{\mu_0 I}{2r} \text{ と}$$

なります。このときの磁気モーメントは、円電流 \times 円の面積 \times (真空の) 透磁率なので $\mu = \mu_0 I \pi r^2 [Am^2]$

です。これを電子の円電流として考えると、半径 r で等速をしている電子の円電流は

$$I = -e \times N \text{ (単位時間に流れる電子の数)} = \frac{-e}{2\pi r/v} = \frac{-ev}{2\pi r} \text{ なので磁気モーメントは}$$

$$\mu = \pi r^2 \frac{-ev}{2\pi r} \bar{n} = -\frac{e}{2} rv \bar{n} = -\frac{e}{2m} rp \bar{n} = -\frac{e}{2m} l = (\text{角運動量の単位は}\hbar\text{なので}) -\frac{e\hbar}{2m} \frac{l}{\hbar} \equiv \mu_B \frac{l}{\hbar}$$

μ_B はボア磁子と

いいです。エルがゼロでない方位量子数で指定された（つまり s 軌道以上の軌道）は、磁気量子数 m に関して、 $2l+1$ 重に縮退している。このことを少し詳しく見るために、水素原子に一樣な磁場 H をかけたときの、固有状態を調べてみます。磁場中におかれた磁気モーメントがもつエネルギーは磁束密度を $B = \mu_0 H$ とすると、 $-\mu \cdot B$ と与えられます。ここで、 μ は磁気モーメントです。これを量子力学に移行

させるためには、 μ として $\mu = i \frac{e\hbar}{2m} r \times \nabla$ これは軌道磁気モーメント演算子と言ひ、これを使えば良い。

磁場が無い時のハミルトニアンを H_0 とすると、磁場中でのハミルトニアンは磁気モーメントの持つエネルギーに対応するハミルトニアン H'

$$H' = -\mu \cdot B = \frac{\mu_B}{\hbar} l \cdot B \quad \text{が加わった形の } H = H_0 + H' \quad \text{で、全ハミルトニアンが与えられます。}$$

従って、このときの水素原子のシュレジンガー波動方程式は $(H_0 + H') \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ です。

磁場が無い場合の波動関数は既に求められているので、磁場がある場合の波動関数は、一樣な磁場が z 方向に向いているとする場合、簡単に解けます。 $(H_0 + H') \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ は

$$\left(H_0 + \frac{\mu_B B}{\hbar} l_z \right) \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E_n^{(0)} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) + \frac{\mu_B B}{\hbar} l_z \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

ここで $E_n^{(0)}$ は磁場がないときの水素原子のエネルギー固有値です。水素原子の波動関数は変数分離でき

て、 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$ ですから l_z は Φ だけに作用するので

$$l_z \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) l_z \Phi(\phi) = R(r) \Theta(\theta) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \exp(im\phi) \right) = R(r) \Theta(\theta) m\hbar \Phi(\phi) = m\hbar \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

$$\frac{\mu_B B}{\hbar} l_z \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \frac{\mu_B B}{\hbar} \times m\hbar \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = m\mu_B B \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

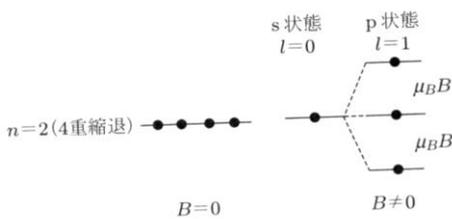


図 8.2 水素原子 ($n=2$) のゼーマン効果

$E_n = E_n^{(0)} + m\mu_B B$ となります。つまり、磁場がないときと比較して

$\Delta E = m\mu_B B = -l\mu_B B, (-l+1)\mu_B B, \dots, (l-1)\mu_B B, l\mu_B B$ だけ変化することになります。N=2 の場合（4重に縮退している）s 軌道（エル=0）分離しない。p 軌道（エル=1）、3つのエネルギー準位に分離する。縮退が解ける。次週は、運動量などで現れた演算子や、固有値、固有関数について、もちよつと一般的な説明をします。