量子力学

第11回目（6/29）

2AM　前期木曜2限

先進工学部マテリアル創成工学科　田村隆治

tamura☺rs.tus.ac.jp

認証コード：3816

第11回目で学ぶ内容

一粒子の回転運動に関して、時間に依存しないSchrödinger方程式の解法を学ぶ。特に、角運動量の交換関係のみからエネルギー固有値が得られることを理解する。

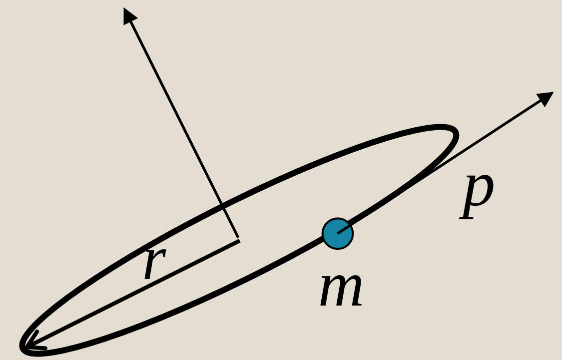
1粒子の回転運動

回転軸 $\parallel \boldsymbol{l}$

半径rで回転する質量mの粒子の運動エネルギー

$\boldsymbol{l} = \left(l_x, l_y, l_z\right)$

※古典的には、長さrの伸びない糸につながれた粒子の運動



古典論　運動エネルギー　$E = \dfrac{p^2}{2m}$

角運動量　$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$

角運動量の大きさ　$l = rp$

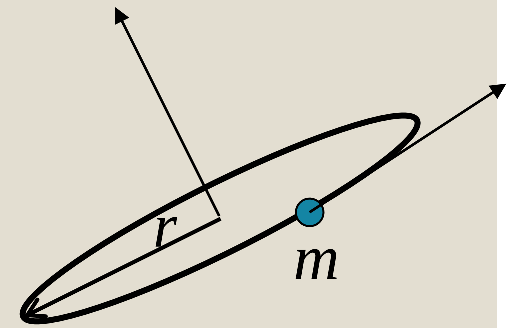
運動エネルギー　$E = \dfrac{l^2}{2mr^2} = \dfrac{l^2}{2I}$　　$I \equiv mr^2$:慣性モーメント

量子力学　$\boxed{\hat{H} = \dfrac{\hat{l}^2}{2I}}$　$\hat{l}^2$:角運動量二乗演算子

時間に依存しない
Schrödinger方程式　$\boxed{\dfrac{\hat{l}^2}{2I}\left|\Psi\right\rangle = E\left|\Psi\right\rangle}$　$\therefore \boxed{\hat{l}^2\left|\Psi\right\rangle = 2IE\left|\Psi\right\rangle}$

1粒子の回転　$\hat{l}^2$　の固有値と固有関数を求めることに帰着する。

角運動量間の交換関係



$$[\hat{l}_x,\hat{l}_y]=i\hbar\hat{l}_z \quad [\hat{l}_y,\hat{l}_z]=i\hbar\hat{l}_x \quad [\hat{l}_z,\hat{l}_x]=i\hbar\hat{l}_y$$

$$[\hat{l}^2,\hat{l}_z]=[\hat{l}^2,\hat{l}_x]=[\hat{l}^2,\hat{l}_y]=0$$

$\hat{l}_x$ 、$\hat{l}_y$ 、$\hat{l}_z$はどの2つも交換しない。

従って、確定させることができるのはl_x 、l_y、 l_z のうちのどれか1つとなる。
慣習的に$\hat{l}_z$が確定した状態($\hat{l}_z$の固有状態)を考える。

※このように量子力学では、回転軸が確定しない！

$\hat{l}_z$と$\hat{l}^2$は交換するので同時固有状態が存在する。

$\hat{l}^2$と$\hat{l}_z$の同時固有状態

同時固有状態を$|\lambda m\rangle$とする。

$$\hat{l}^2|\lambda m\rangle=\lambda\hbar^2|\lambda m\rangle$$

$$\hat{l}_z|\lambda m\rangle=m\hbar|\lambda m\rangle$$

λ, m : 実数

※λ, mが実数なのは、$\hat{l}^2$と$\hat{l}_z$がエルミート演算子であるため。(前回の課題で学習済み)

一粒子の回転を表すSchrödinger方程式

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}|\Psi\rangle=E|\Psi\rangle$$

$|\lambda m\rangle$はそのままS.E.の解となる。

従って、固有ケット$|\lambda m\rangle$と固有値$\lambda\hbar^2$を求める問題に帰着する。

電子の定常状態の表し方

先取り内容

中心力ポテンシャルの場合

ハミルトニアン、角運動量二乗演算子、角運動量z成分演算子は互いに交換する。すなわち、

$$\left[\hat{H},\hat{l}^2\right]=0 \qquad \left[\hat{H},\hat{l}_z\right]=0 \qquad \left[\hat{l}^2,\hat{l}_z\right]=0$$

従って、同時固有状態$|nlm\rangle$が存在し、以下の3つの固有値方程式を考えることができる。

$$\hat{H}|nlm\rangle=E_n|nlm\rangle$$ n：主量子数

$$\hat{l}^2|nlm\rangle=a_l|nlm\rangle$$ l：方位量子数

$$\hat{l}_z|nlm\rangle=b_m|nlm\rangle$$ m：磁気量子数

角運動量は3成分あるが、どの2つも互いに交換しないため、一成分しか確定できないことに注意。

3つまで確定できるので、3つの量子数n, l, mにより電子の定常状態が指定される。

エルミート演算子の二乗の期待値

$$\langle\Psi|\hat{P}^2|\Psi\rangle = \langle\hat{P}\Psi|\hat{P}\Psi\rangle = \int\left|\hat{P}\Psi\right|^2 dx \geq 0 \qquad \forall\Psi$$

$\therefore \boxed{\langle\Psi|\hat{P}^2|\Psi\rangle \geq 0}$ エルミート演算子の二乗の期待値はつねに非負

従って、$\langle\lambda m|\hat{l}^2|\lambda m\rangle = \lambda\hbar^2 \geq 0 \quad \therefore \lambda \geq 0$

一方、 $\langle\lambda m|\hat{l}^2|\lambda m\rangle = \langle\lambda m|\hat{l}_x^2|\lambda m\rangle + \langle\lambda m|\hat{l}_y^2|\lambda m\rangle + \langle\lambda m|\hat{l}_z^2|\lambda m\rangle$

$$\langle\lambda m|\hat{l}^2|\lambda m\rangle - \langle\lambda m|\hat{l}_z^2|\lambda m\rangle = \langle\lambda m|\hat{l}_x^2|\lambda m\rangle + \langle\lambda m|\hat{l}_y^2|\lambda m\rangle \geq 0$$

$$\therefore \lambda\hbar^2 - m^2\hbar^2 \geq 0 \qquad \therefore m^2 \leq \lambda \qquad \therefore -\sqrt{\lambda} \leq m \leq \sqrt{\lambda}$$

従って、実数mには最大・最小がある。そこで、mの最大値をlとする。

もし$\hat{l}_+|\lambda l\rangle \neq 0$だと、 $\hat{l}_+|\lambda l\rangle$は$m = l + 1$の固有関数であり、$l$が最大値であることと矛盾。

従って、$\hat{l}_+|\lambda l\rangle = 0$ 両辺に$\hat{l}_-$を掛けて、 $\hat{l}_-\hat{l}_+|\lambda l\rangle = 0$

$$\hat{l}_-\hat{l}_+|\lambda l\rangle = \left(\hat{l}^2 - \hbar\hat{l}_z - \hat{l}_z{}^2\right)|\lambda l\rangle = (\lambda\hbar^2 - \hbar l\hbar - l^2\hbar^2)|\lambda l\rangle$$

$$= \hbar^2\big(\lambda - l(l+1)\big)|\lambda l\rangle = 0 \qquad \because \hat{l}_-\hat{l}_+ = \hat{l}^2 - \hbar\hat{l}_z - \hat{l}_z{}^2$$

$\therefore \boxed{\lambda = l(l+1)}$ l :mの最大値

実数mには最小値も存在するので、$|\lambda l\rangle(\neq 0)$に$\hat{l}_-$を作用し続けると、どこかでゼロにならなければならない。そこで、$|\lambda l\rangle$に$\hat{l}_-$を$(n+1)$回作用させたときはじめてゼロになるものとする。$|\lambda l\rangle \neq 0$なので$n \geq 0$である。

$$\hat{l}_-^{n+1}|\lambda l\rangle = 0 \quad \hat{l}_-^{n}|\lambda l\rangle \neq 0 \qquad n = 0,1,2,\ldots$$

ここで、$\hat{l}_-^{n}|\lambda l\rangle$の固有値を調べる。

$$\hat{l}^2\left(\hat{l}_-^{n}|\lambda l\rangle\right) = \left(\hat{l}_+\hat{l}_- - \hbar\hat{l}_z + \hat{l}_z^2\right)\hat{l}_-^{n}|\lambda l\rangle$$
$$= [-(l-n)\hbar^2 + (l-n)^2\hbar^2]\hat{l}_-^{n}\,|\lambda l\rangle \qquad \because\ \hat{l}_-^{n+1}\,|\lambda l\rangle = 0$$
$$= (l-n)(l-n-1)\hbar^2\left(\hat{l}_-^{n}|\lambda l\rangle\right)$$

$\hat{l}_-$は$\hat{l}^2$の固有値を変えないので、$(l-n)(l-n-1) = \lambda$

$\lambda = l(l+1)$より、

$$(l-n)(l-n-1) = l(l+1), \therefore n^2 + n = 2l + 2nl \qquad \therefore \boxed{l = \frac{n}{2}}$$

$n = 0,1,2,\ldots$ なので、 $l = 0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\ldots$ lは整数もしくは半整数

mの最小値は $l - n = l - 2l = -l$

以上より、mの取り得る値は $\boxed{m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l}$ $2l+1$ 個

参考資料

mはこれで尽くされているか

上昇演算子を作用させるとゼロになるmの条件を調べる。

$$\hat{l}_+|\lambda m\rangle = 0 \qquad \lambda = l(l+1) \qquad l: m\text{の最大値}$$

左から下降演算子を掛けて

$$\hat{l}_-\hat{l}_+|\lambda m\rangle = \left(\hat{l}^2 - \hbar\hat{l}_z - \hat{l}_z{}^2\right)|\lambda m\rangle = \left(\lambda\hbar^2 - \hbar m\hbar - m^2\hbar^2\right)|\lambda m\rangle$$

$$= \hbar^2\left(\lambda - m - m^2\right)|\lambda m\rangle = 0 \qquad \therefore \lambda = m^2 + m$$

$\lambda = l(l+1)$より、$(l-m)(l+m+1) = 0$

$\therefore m = l$、もしくは、 $m = -l-1$

$-l \le m \le l$なので、上昇演算子を作用してゼロになるのは$m = l$のときしかない。

従って、mの値はlから自然数を引いた値でなければならない。
でないと、$\hat{l}_+$を作用させていくとmの値が無限に増加することになる。
（lが最大値であることと矛盾する）

以上より、mの値は以下の値に限られることが結論される。

$$\boxed{m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l}$$

$\hat{l}_z$の固有関数

角運動量z成分の演算子（極座標表示） $\boxed{\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}}$

※導出方法は補助資料を参照のこと。

固有値方程式 $\hat{l}_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle$

固有関数 $\Psi_m(\phi) = Ce^{im\phi}$ $\because -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\Psi_m = -i\hbar Cime^{im\varphi} = m\hbar\Psi_m$

ϕと$\phi + 2\pi$は同じ位置なので、波動関数の一価性を要請する。

$$\Psi_m(\phi + 2\pi) = \Psi_m(\phi)$$

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)} \qquad e^{2\pi mi} = 1 \qquad m：整数$$

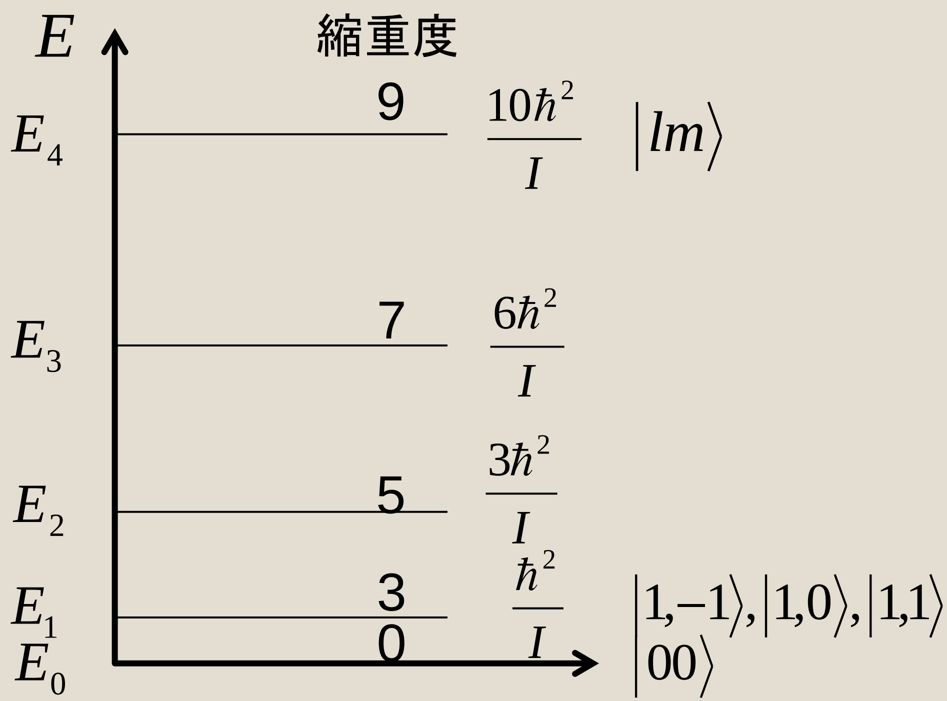
$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 |lm\rangle = l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle \qquad l = 0,1,2,3,\ldots$$

※位置の関数で表される古典的な軌道運動の場合は l は整数に限られる。

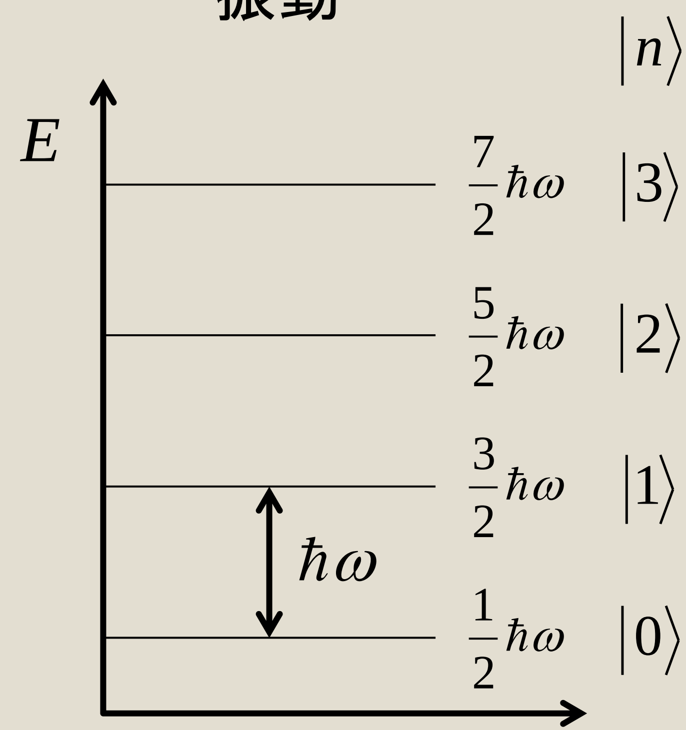
回転運動 $\hat{H} = \dfrac{\hat{l}^2}{2I}$ $\hat{H}|lm\rangle = \dfrac{1}{2I} l(l+1)\hbar^2 |lm\rangle$

固有ケット	$\|lm\rangle$	$l = 0,1,2,3,\ldots$ $m = -l, l+1, \ldots, l-1, l$
固有値	$E_l = \dfrac{1}{2I} l(l+1)\hbar^2$	$(2l+1)$ 重縮退

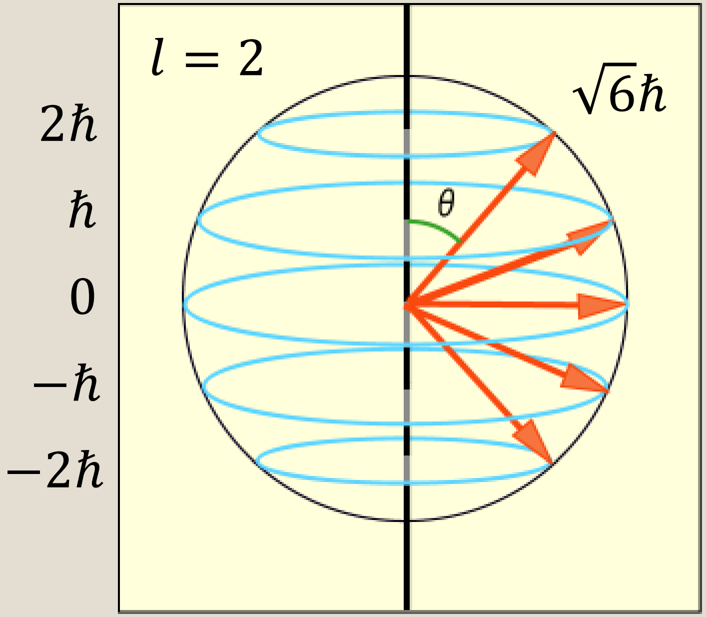
回転



振動



方向量子化



$|lm\rangle$: 角運動量二乗と角運動量z成分の同時固有状態

	固有値
角運動量二乗	$l(l+1)\hbar^2$
角運動量z成分	$m\hbar$

角運動量のx成分とy成分は不確定となる。
（測定すると固有値$m\hbar$のどれか一つが得られる）

角運動量について確定できるのはその大きさと一成分のみなので、古典的に考えると上図のようになる。角運動量ベクトルの終端が水色の円上のどこかにあり、定まらない。（測定するとどこかで見い出される）

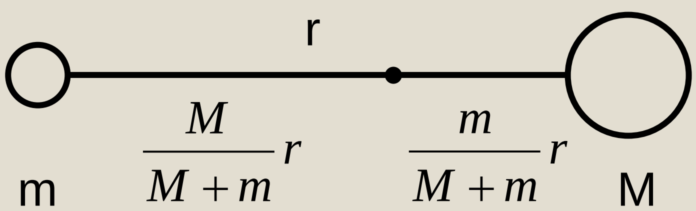
また図からわかるように、角運動量は任意の方向を向くことができない。このように角運動量の向きが制限されることを、方向の量子化という。

2原子分子の回転

重心を中心に同じ角振動数ωで回転する2つの粒子のエネルギーの和。

エネルギー　$E = \frac{1}{2}Mr_1^2\omega^2 + \frac{1}{2}mr_2^2\omega^2 = \frac{1}{2}(I_1 + I_2)\omega^2 \equiv \frac{1}{2}I\omega^2$

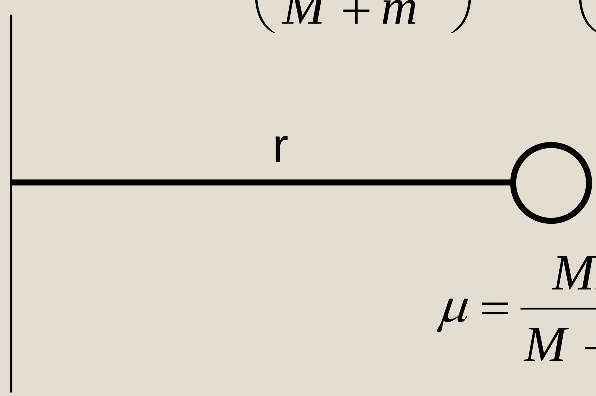
※合成慣性モーメント$I \equiv I_1 + I_2$をもった1粒子の角振動数ωの回転のエネルギーとハミルトニアンは同じ。



ハミルトニアン　$\hat{H} = \frac{\hat{l}^2}{2I}$　$I = I_1 + I_2$

合成慣性モーメント

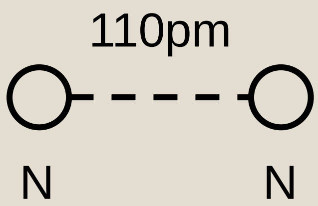
$$I = M\left(\frac{m}{M+m}r\right)^2 + m\left(\frac{M}{M+m}r\right)^2 = \frac{Mm^2 + mM^2}{(M+m)^2}r^2 = \frac{Mm}{M+m}r^2 \equiv \mu r^2$$



$$\mu = \frac{Mm}{M+m}$$

換算質量$\mu = Mm/(M + m)$をもった1個の粒子の回転と同じ。

N_2分子の回転



$$E_l = \frac{l(l+1)}{2}\frac{\hbar^2}{I}$$

換算質量（原子量単位）

$$\mu = \frac{14\times 14}{14+14} = \frac{14}{2} = 7 \qquad \mu = 7\times\frac{10^{-3}}{6.02\times 10^{23}} = 1.16\times 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$I = \mu R^2 = 1.16\times 10^{-26}\times\left(110\times 10^{-12}\right)^2 = 1.40\times 10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$E_1 = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\left(1.055\times 10^{-34}\right)^2}{1.40\times 10^{-46}} = 7.93\times 10^{-23}\ \text{J} = 0.495\ \text{meV}$$

N_2分子の振動のエネルギー間隔： $\hbar\omega = 0.291$ eV=291 meV

熱エネルギー（室温）： $300k_B = 0.0258$ eV=25.8 meV

※振動のエネルギー間隔は熱エネルギーより1桁大きいのに対し、回転のエネルギー間隔は2桁も小さい。従って、室温でも励起される。

一粒子分配関数

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n)$$

※和はすべての状態nについての和

※同じエネルギーをもつ状態が複数あるときは、縮退しているという。

※縮退がある場合は、縮退した状態すべてについて和をとる。

一粒子の回転運動の場合

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp(-\beta E_l)$$

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2\beta}{2I}\right) \qquad \because E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

2原子分子気体（1 mol ）の場合

分配関数　$Z = z^{N_A}$

エネルギー　$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = -N_A\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$

定積比熱　$C_v = \frac{dE}{dT}$

2原子分子の回転

l=lの状態をとるN_2分子の数をN_l、l=0の状態をとるN_2分子の数をN_0としたとき、N_l/N_0はいくらか。

$$\frac{N_l}{N_0} = \frac{(2l+1)\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_l)}{\frac{1}{Z}\exp(-\beta E_0)} = (2l+1)e^{-\beta E_l} \qquad E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

$$Z \equiv \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp(-\beta E_l)$$ 分配関数

例題：N_2分子においてN_{10}/N_0を求めよ。

$$E_{10} = \frac{10(10+1)}{2}\frac{\hbar^2}{I} \qquad \frac{\hbar^2}{I} = 0.495\ \mathrm{meV} \qquad 300k_B = 25.8\ \mathrm{meV}$$

$$\frac{N_{10}}{N_0} = 21e^{-\frac{10\cdot 11}{2}\cdot\frac{0.495}{25.8}} = 7.31$$

室温では、N_2分子の多くが回転の励起状態にある。
（振動は基底状態）

参考資料

HI分子の回転

三次元で自由に回転している$^{1}H^{127}I$の最初の4つの回転のエネルギー準位をeV単位で求めよ。ただし、R=160pmである。

換算質量
（原子量単位）

$$\frac{127\times1}{127+1}=\frac{127}{128} \qquad \mu=\frac{127}{128}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}=1.65\times10^{-27}kg$$

$$I=\mu R^2=1.65\times10^{-27}\times\left(160\times10^{-12}\right)^2=4.22\times10^{-47}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$$

回転のエネルギー

$$\boxed{E_l=l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I}}$$

$$E_0=0$$

$$E_1=\frac{\hbar^2}{I}=\frac{(1.055\times10^{-34})^2}{4.22\times10^{-47}}=2.64\times10^{-22}\ \mathrm{J}=\frac{2.64\times10^{-22}}{1.6\times10^{-19}}=1.65\ \mathrm{meV}$$

$$E_2=\frac{3\hbar^2}{I}=4.95\ \mathrm{meV} \qquad E_3=\frac{6\hbar^2}{I}=9.90\ \mathrm{meV}$$

第11回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、説明できるようにしましょう。

一粒子の回転を表す時間に依存しないSchrödinger方程式

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \qquad I \equiv mr^2$$:慣性モーメント

角運動量の二乗およびそのz成分の固有値

$$\hat{l}^2|lm\rangle = l(l+1)\hbar^2|lm\rangle \qquad l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots$$

$$\hat{l}_z|lm\rangle = m\hbar|lm\rangle \qquad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l \qquad 2l+1$$ 個

※一粒子の回転のエネルギー固有値は $E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$ となる。

※軌道運動の場合はlは整数に限られる。

レポート課題（40分）

１．1モルの2原子分子の回転による比熱が高温極限でRとなることを証明せよ。

分配関数　$Z = z^{N_A}$

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{l(l+1)\hbar^2\beta}{2I}\right)$$

※ヒント：βが十分小さいとして、lに関する和を積分にせよ。

２．エネルギー等分配則をもとに、比熱がRになる理由を述べよ。

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

〆切：7/5(水)　　提出先：LETUS

フォーマット：手書き・ワープロいずれも可

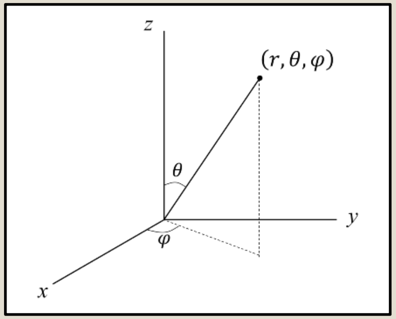
ファイル形式：PDF　　ファイル名書式：”82xxxxx材料太郎.pdf”

角運動量z成分演算子の極座標表示

補助資料

極座標表示

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$



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

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$l_z = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= i\hbar r\sin\theta\left(\sin\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin^2\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right.$$

$$\left.- \sin\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos^2\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$