化学Ａ　円周上の粒子の問題　　　　　　　Ｈ１６年５月３１日

半径ｒの円周上の質量ｍの質点の運動を考える。位置エネルギーＶは角度φによらず一定（Ｖ＝０）とすると、シュレディンガー方程式は $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=E\psi$

つまり $\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=-\frac{2mr^2E}{\hbar^2}\psi=-n^2\psi$ である。ただし、$n^2=\frac{2mr^2E}{\hbar^2}$ とする。

以下の問題に答えなさい。

問１　$\psi^S(\phi)=A\sin(n\phi),\quad \psi^C(\phi)=B\cos(n\phi)$ はそれぞれ上の方程式の解である。これらの波動関数が一価関数であるための条件、$\psi^S(\phi+2\pi)=\psi^S(\phi)$ 、$\psi^C(\phi+2\pi)=\psi^C(\phi)$ より、ｎの取りうる値を、$\psi^S(\phi),\psi^C(\phi)$ について求めなさい。またこのときのエネルギー固有値の表式を求めなさい。

問２　$\int_0^{2\pi}\psi^S(\phi)^2d\phi=1$、$\int_0^{2\pi}\psi^C(\phi)^2d\phi=1$ の規格化条件により、Ａ、Ｂの値を決めなさい。ヒント：ｎ＝０、ｎ≠０の場合を区別して計算する。

問３　今のモデルで、半径ｒ＝１bohr (0.529 Å)、質点を電子とする。ｎ＝２の準位からｎ＝１の準位に遷移するときに発光される光の波長を nm 単位で求めなさい。また、これを水素原子の Bohr モデルのものと比較しなさい。

水素原子の場合とは異なり、このモデルでは、ｎ＝０の準位も存在することに注意。

解説

円周上の粒子のモデルは、水素原子の電子やベンゼンなどの環状化合物中のπ電子の運動を近似的に表現していて、箱の中の粒子のモデルと同様に重要である。また、分子全体の回転運動を量子論的に考えるときの出発点にもなる。

この問題を Bohr の量子条件を用いて考えると、$2\pi r=n\lambda=n\frac{h}{p}$　より　$p=n\frac{h}{2\pi r}=n\frac{\hbar}{r}$

円周上で位置エネルギーＶは角度φによらず一定（Ｖ＝０）としているので、結局

$$E_n=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2mr^2}n^2=\frac{h^2}{8\pi^2mr^2}n^2 \qquad (1)$$

を得るが、この解法ではｎの取りうる値や、縮重度について、明確な解答は得られない。

回転の中心を原点に取り、質点の運動を xy 平面で考えると、シュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}]\psi = E\psi$$

と書けるが、円周上の運動は一次元運動で、その運動エネルギーの演算子は円周にそった長さで２階微分することに対応し、角度が $d\phi$ 変化すると円弧の長さは $rd\phi$ だけ変化することを思い出すと、偏微分の関係式

$$[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}]\psi = \frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}$$

は直感的に理解できるだろう。（数学的な証明はこの解説の最後に追加しているので興味があれば参照のこと）上式を用いて座標変換したシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = E\psi \qquad (2)$$

つまり $\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2mr^2E}{\hbar^2}\psi = -n^2\psi$ と書ける。ただし、$n^2 = \frac{2mr^2E}{\hbar^2}$ でありこの段階では n は実数値を取る。

問１　$\psi^S(\phi) = A\sin(n\phi),\quad \psi^C(\phi) = B\cos(n\phi)$ のそれぞれが方程式 $\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -n^2\psi$ の解であることは自明である。１次元の箱の中の粒子の問題では、箱の両端で波動関数はゼロになる必要があったので、cosine の解は不適であったが、この問題では、cosine, sine ともに必要である。

これらの関数が一価関数であるための条件、$\psi^S(\phi+2\pi) = \psi^S(\phi)$、$\psi^C(\phi+2\pi) = \psi^C(\phi)$ より、ｎの取りうる値を、$\psi^S(\phi), \psi^C(\phi)$ について求めると、任意の角度 ϕ に対して、

$\psi^S(\phi+2\pi) - \psi^S(\phi) = A\sin\{n(\phi+2\pi)\} - A\sin(n\phi) = 2A\cos(n\phi+n\pi)\sin(n\pi) = 0$

$\psi^C(\phi+2\pi) - \psi^C(\phi) = B\cos\{n(\phi+2\pi)\} - B\cos(n\phi) = -2B\sin(n\phi+n\pi)\sin(n\pi) = 0$

がそれぞれ成立する必要がある。つまり、いずれの場合も、ｎは整数となる必要がある。

また負の整数の $\psi^S(\phi), \psi^C(\phi)$ は、それぞれ正の整数の $\psi^S(\phi), \psi^C(\phi)$ と、同じ物理状態を表現するので、負の n を考える必要はない。さらに、ｎ=0 のときは、$\psi^S(\phi) = A\sin(n\phi) \equiv 0$ と、恒等的にゼロになり、粒子は存在しないことになる。したがって、物理的に意味のある解は、$\psi^S(\phi) = A\sin(n\phi),\quad n = 1,2,3...$ $\psi^C(\phi) = B\cos(n\phi),\quad n = 0,1,2,3,...$ であり、何れも固有値として、

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mr^2}n^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2}n^2 \tag{3}$$

をもつ。つまり、$n=0$ の準位は縮重しないが、他の $n=1,2,3,\ldots$ は二重に縮重している。

問２　ｎ≠0 のとき、

$$A^2\int_0^{2\pi}\sin^2 n\phi d\phi = \frac{A^2}{2}\int_0^{2\pi}(1-\cos 2n\phi)d\phi = \frac{A^2}{2}\left[\phi - \frac{\sin 2n\phi}{2n}\right]_0^{2\pi} = A^2\pi = 1 \text{ より } A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

$$B^2\int_0^{2\pi}\cos^2 n\phi d\phi = \frac{B^2}{2}\int_0^{2\pi}(1+\cos 2n\phi)d\phi = \frac{B^2}{2}\left[\phi + \frac{\sin 2n\phi}{2n}\right]_0^{2\pi} = B^2\pi = 1 \text{ より } B = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

また、ｎ＝0 の $\psi^C(\phi)$ については、$B^2\int_0^{2\pi}d\phi = B^2[\phi]_0^{2\pi} = B^2 2\pi = 1$　より　$B = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

以上より、規格化された波動関数は、　ｎ＝0 のとき、$\psi^C(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

ｎ＝1,2,3..　のとき、$\psi^C(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos(n\phi)$　と　$\psi^S(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(n\phi)$

問３　今のモデルでは、

$E_2 - E_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 mr^2}(2^2 - 1^2) = \frac{3h^2}{8\pi^2 mr^2} = h\frac{c}{\lambda}$　より、$\lambda = \frac{8\pi^2 mr^2 c}{3h}$　物理定数を代入し、

$$\lambda = \frac{8\times 3.14^2 \times 9.11\times 10^{-31}\times(0.529\times 10^{-10})^2\times 3.00\times 10^8}{3\times 6.63\times 10^{-34}} = 30.3\times 10^{-9}(m) = 30.3\ nm$$

Bohr モデルによる発光波長は、Rydberg 公式、$\frac{1}{\lambda} = R\{\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\} = 1.097\times 10^7 \times \frac{3}{4}$ より

$$\lambda = \frac{4}{3\times 1.097\times 10^7} = 1.21\times 10^{-7}(m) = 121\ nm$$

円周上の粒子のモデルでは、Bohr モデルのもの（正確な値）と比較して、発光波長が 1/4 程度で短すぎる。つまり $E_2 - E_1$ を過大評価している。この原因は、ｎ＝１、２の両方の準位において、半径をｒ＝１bohr　と固定したことが考えられる。Bohr モデルでは、ｎ＝２のとき、ｒ＝４bohr である。その他、ｎ＝１、２ともに、位置エネルギーをゼロにしている点も誤差の原因となっている。

上の議論では、具体的で理解しやすい実数関数 $\psi^S(\phi), \psi^C(\phi)$ を使って考えたが、複素数関

数である $\psi(\phi) = C\exp(in\phi) \equiv C\{\cos(n\phi) + i\sin(n\phi)\}$ を固有関数として同様の議論をすることも出来る。この場合、ｎの正負によって関数の形が違うので、ｎは正負の全ての整数を取り、またその規格化は、複素数関数であることに注意して、

$$\int_0^{2\pi} \left|\psi(\phi)\right|^2 d\phi = \int_0^{2\pi} \psi(\phi)^* \psi(\phi) d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} \exp(-in\phi + in\phi) d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} d\phi = C^2 2\pi = 1$$

より、$C = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}$。　つまり、$\psi(\phi) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(in\phi), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$　と表現できる。
この関数が、(2)式の解になっていることは、自明であろう。またこのとき、固有値は先に求めた(3)式と同じもので、$n = 0$ の準位は縮重しないが、他の $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ については、正負のｎが同じエネルギーを与え二重に縮重している。つまりこの場合の縮重度も $\psi^S(\phi), \psi^C(\phi)$ を使った場合と同じである。Bohr の量子条件より、角運動量は、$L = r \times p = n\hbar$ で、ｎが正負の二重に縮重した状態は、回転の速さは同じでその向きが逆の状態、ｎ＝0 の状態は角運動量がゼロで回転していない状態とみなすことが出来る。

この例であった様に、シュレディンガー方程式の固有値が縮重している場合、その固有関数をユニークに決定することは出来ない。例えば今の例では、$\psi^C(\phi), \psi^S(\phi)$ のどちらも、

$$H\psi^C(\phi) = E_n \psi^C(\phi)$$
$$H\psi^S(\phi) = E_n \psi^S(\phi)$$

と、同じシュレディンガー方程式の固有値 E_n を持っている。このとき、上の第一式に c_C，第２式に c_S をかけて整理すると、$H(c_C\psi^C(\phi) + c_S\psi^S(\phi)) = E_n(c_C\psi^C(\phi) + c_S\psi^S(\phi))$
つまり、$(c_C\psi^C(\phi) + c_S\psi^S(\phi)$ という別の関数も同じ固有値 E_n を持つ固有関数であるということが分かる。例えば、上の複素数関数の例では、n>0 に対して、

$$\psi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm in\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \{\cos(n\phi) \pm i\sin(n\phi)\} = (\frac{1}{\sqrt{2}} \psi^C(\phi) \pm i \frac{1}{\sqrt{2}} \psi^S(\phi))$$

つまり、$c_C = \dfrac{1}{\sqrt{2}}, c_S = \pm \dfrac{i}{\sqrt{2}}$　である。
このように考えると、縮重した固有値 E_n の準位に対する固有関数の表現の仕方は、無限大存在することになる。ただし、量子力学は、どの様な表現をしても、縮重度は同じ値を持つように作られている。この状況は、例えば２次元平面を定義するには、２つの平行でないベクトルが必要であり、３次元空間を定義するには、３つの平行でないベクトルが必要であり、そのベクトルの取り方は無限大あるが、どのような取り方をしても次元数は２や３のままである状況に似ている。あとで出てくる水素原子の波動関数は、磁気量子数との関係で、複素数関数を用いて表現することもあるが、分子中の原子軌道を考える場合など、実数関数の方が便利であり、また考えやすい。

補足

円周上の粒子の運動のシュレディンガー方程式は、

偏微分の関係式 $$[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}]\psi=\frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2} \qquad (1)$$

を用いて $$-\frac{\hbar^2}{2m}[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}]\psi=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=E\psi$$

と書ける。円周上の運動は一次元運動なので、その運動エネルギーの演算子は、円周にそった長さで２階微分することに対応し、角度が $d\phi$ 変化すると円弧の長さは $rd\phi$ だけ変化することを思い出すと、(1) の表式は、直感的には納得できる。

この問題をより正確に扱うためには以下のような議論が必要である。今の問題で、デカルト座標 (x,y)と極座標 (r,φ) の変換式、

$$x=r\cos\phi,\ y=r\sin\phi \qquad (2)$$

をφについて解くと、 $$\tan\phi=\frac{y}{x} \qquad (3)$$

次にφを変数とする微分可能な任意の関数 $f(\phi)$ を考える。x,y のφ依存性が(2)で与えられるとき、 $f(\phi)$ を変数 x,y の関数とみなして $f(x,y)$ とする。このとき偏微分の授業であるように、

$$\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{df}{d\phi},\quad \frac{\partial f}{\partial y}=\frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{df}{d\phi} \qquad (4)$$

(3) 式の両辺を、 x,y について偏微分し、(4) 式の $\frac{\partial\phi}{\partial x},\frac{\partial\phi}{\partial y}$ を求めると、

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

$$\frac{1}{\cos^2\phi}\frac{\partial\phi}{\partial y}=\frac{1}{x}=\frac{1}{r\cos\phi} \qquad \therefore\frac{\partial\phi}{\partial y}=\frac{\cos\phi}{r}$$ であるので、これを(4)に代入し、

$$\frac{\partial f}{\partial x}=-\frac{\sin\phi}{r}\frac{df}{d\phi} \qquad (5) \qquad , \qquad \frac{\partial f}{\partial y}=\frac{\cos\phi}{r}\frac{df}{d\phi} \qquad (6)$$

ここで式変形の方針は全ての変数を (r,φ) で表現することである。

(5), (6) 式は微分可能な任意の関数 $f(\phi)$ について成立するので、一般に、$\frac{\partial}{\partial x}=-\frac{\sin\phi}{r}\frac{d}{d\phi}$,

$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\cos\phi}{r}\frac{d}{d\phi}$ とおいて良く、また、例えば、 $f(\phi)$ として、(5)式の両辺をとると、

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x}=-\frac{\sin\phi}{r}\frac{d}{d\phi}(-\frac{\sin\phi}{r}\frac{df}{d\phi})=\frac{\sin^2\phi}{r^2}\frac{d^2f}{d\phi^2}+\frac{\sin\phi\cos\phi}{r^2}\frac{df}{d\phi}$$ 同様にして、

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial y}=\frac{\cos\phi}{r}\frac{d}{d\phi}(\frac{\cos\phi}{r}\frac{df}{d\phi})=\frac{\cos^2\phi}{r^2}\frac{d^2 f}{d\phi^2}-\frac{\cos\phi\sin\phi}{r^2}\frac{df}{d\phi}$$

上の２式の和を取り、(1)式と等価な $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}=\frac{1}{r^2}\frac{d^2 f}{d\phi^2}$

が成り立つことがわかる。