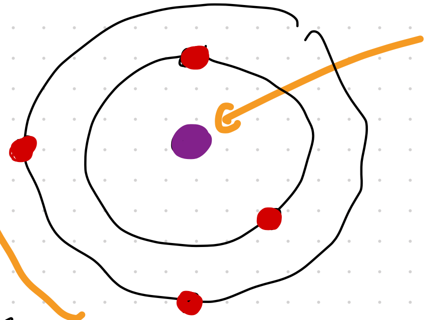
<原子の構造> 大雑把な議論

◬ 原子番号Zの原子の基底状態

原子



原子核
電荷 $Ze>0$

$Z=1,2,3,\cdots$

Z個の電子

各々の電子の
電荷 $-e<0$

その前に

電荷 $(Z-1)e$ の
陽イオン

◬ 電荷 Zeの原子核と電子ひとつ

● $-e$

● Ze

水素原子とほぼ同じ

電子 $e \longrightarrow e$ (1)

原子核 $e \longrightarrow Ze$ (2)

$$a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (3) \longrightarrow a'=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e Ze}=\frac{a}{Z} \quad (4)$$

$$E_n=\frac{-\hbar^2}{2\mu a^2}\frac{1}{n^2} \quad (5) \longrightarrow E_n'=\frac{-\hbar^2}{2\mu a'^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{\hbar^2 Z^2}{2\mu a^2}\frac{1}{n^2} \quad (6)$$

エネルギー準位

$$\begin{cases} E_1' = -\dfrac{Z^2\hbar^2}{2\mu a^2} & 1s \quad 1重 \\ E_2' = -\dfrac{Z^2\hbar^2}{2\mu a^2}\dfrac{1}{4} & \begin{cases} 2s & 1重 \\ 2p & 3重 \end{cases} \end{cases}$$

(c) 2個の電子の系の基底状態

厳密な扱いはむずかしい(不可能?)

電子間のクーロン相互作用を無視.

大雑把な近似

基本ルール 各々の「1電子のエネルギー準位」を高々2つまで電子が占めることができる.

- 電子はスピンをもち, ↑, ↓ の2つの状態をとれる. → すぐやる
- ひとつの1電子状態にはひとつの電子しか入れない → 量子3

基本ルールの範囲内でもっともエネルギーの低い状態をつくろう。→ 周期表がだいたいわかる。

Z	原子	電子の入り方			
1	H	1sに1個			$1s^1$
2	He	1sに2個			$1s^2$
3	Li	1sに2個	2sに1個		$1s^2 2s^1$
4	Be	1sに2個	2sに2個		$1s^2 2s^2$
5	B	1sに2個	2sに2個	2pに1個	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	1sに2個	2sに2個	2pに2個	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	1sに2個	2sに2個	2pに3個	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	1sに2個	2sに2個	2pに4個	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	1sに2個	2sに2個	2pに5個	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	1sに2個	2sに2個	2pに6個	$1s^2 2s^2 2p^6$

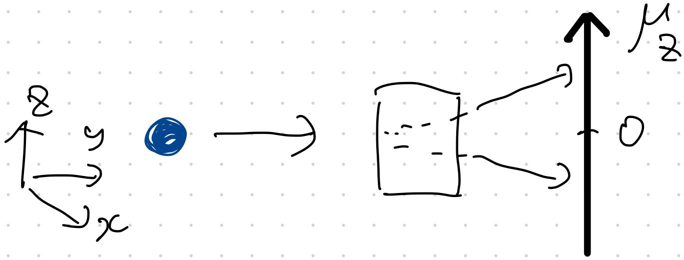
He $n=1$がうまっている，Ne $n=1,2$がうまっている

これらは安定な原子．

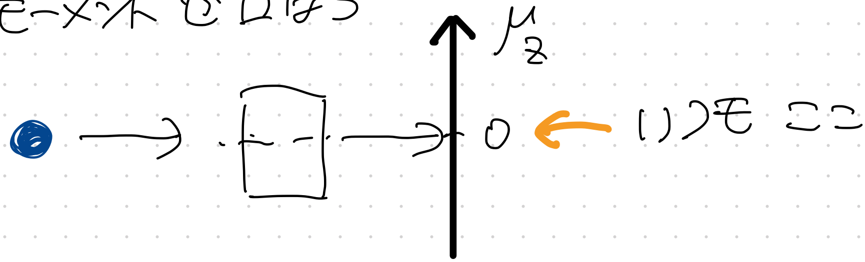
〈スピン角運動量〉

§ 電子の磁気モーメントを用いた思考実験

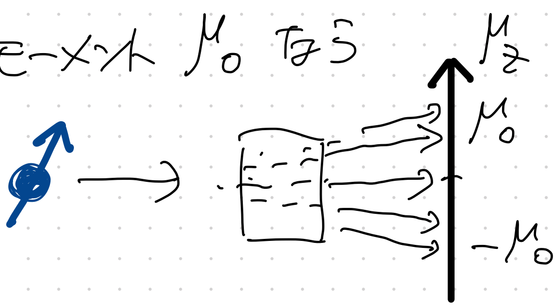
磁気モーメントのz軸成分に応じて粒子を分離する装置 (Stern-Gerlach)



▷ 磁気モーメントが0なら



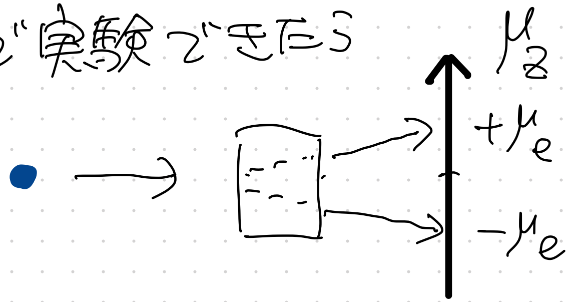
▷ 磁気モーメント μ_0 なら



角度に応じて $-\mu_0$ から μ_0 の間の様々な値（だろう）

磁気モーメント $\mu_e \simeq 9.28\times 10^{-24}\,\mathrm{J/T}$

▷ 電子で実験できたら

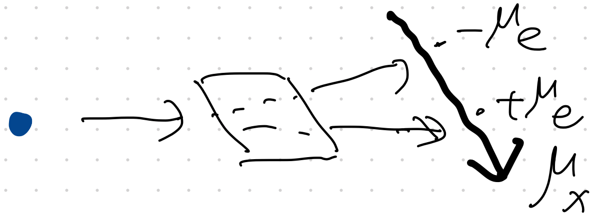


$\pm\mu_e$ のどちらか

2通りの値

▷ 装置を回転させて磁気モーメントの

x 軸成分を測る



やはり

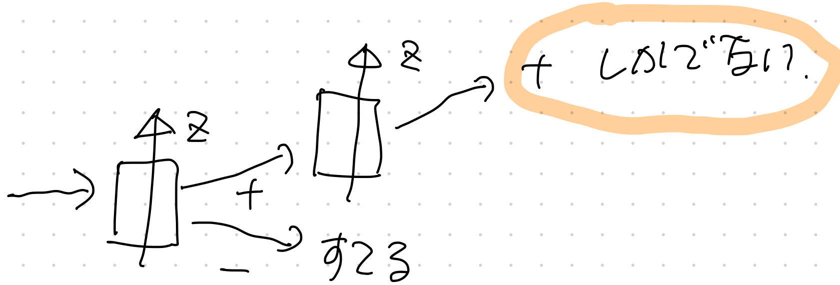
$\pm\mu_e$ のどちらか

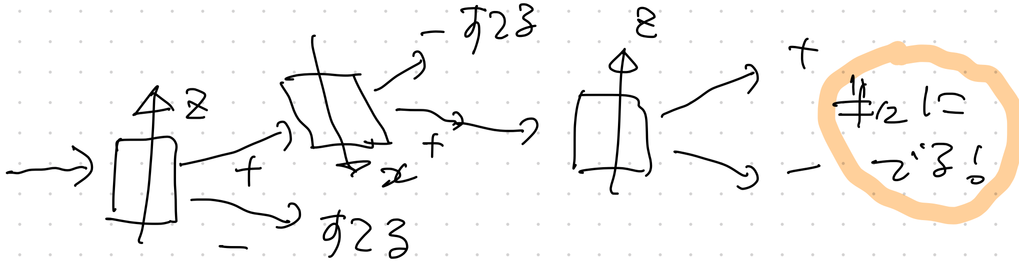
2通りの値

測定される磁気モーメントが「とびとび」

量子効果!

複数の装置を組み合わせる.

- 

- 

§スピン角運動量

電荷があれば

磁気モーメント ⟷ 角運動量

z成分
x成分 } 2つの値 → 大きさ $j=\frac{1}{2}$ の角運動量？

（大きさ j 　z成分 $2j+1$ 通り）

スピン角運動量 $\hat{S}=(\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z)$ (1)

$\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$ 自己共役 　$[\hat{S}_x,\hat{S}_y]=i\hbar\hat{S}_z,\cdots$ (2)

角運動量の一種．　大きさはつねに $\frac{1}{2}$

任意のスピン状態 $|\varphi\rangle$ について

$$\hat{S}^2|\varphi\rangle=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2|\varphi\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2|\varphi\rangle \quad (3)$$

（これを $\hat{S}^2=\frac{3}{4}\hbar^2$ (4) と書いてしまう）

$\hat{S}=\hat{r}\times\hat{p}$ とは書けない!!

スピン＝自転？ → 回転なら，大きさは $0,1,2,\cdots$

→ 自転なら止まる（スピンの大きさはずっと $\frac{1}{2}$）

↓

回転と似た性質をもつ電子の内部自由度

↳「大きさをもたない点」

交換関係から数学的に導びかれた 大きさ $\frac{1}{2}$ の角運動量が本当に存在した!!

III $\hat{S}^2$と$\hat{S}_z$の同時固有状態

$j=\frac{1}{2},\ m=-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

$$\begin{cases} |\psi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\rangle \to |\uparrow\rangle & \text{up} \quad (1) \\ |\psi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}\rangle \to |\downarrow\rangle & \text{down} \quad (2) \end{cases}$$

$$\hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle \quad (3) \qquad \hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle \quad (4)$$

一般の状態 $\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \quad (\alpha,\beta\in\mathbb{C}) \quad (5)$

公式 $$|\psi_{j,m+1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{j(j+1)-m(m+1)}}\frac{1}{\hbar}\hat{J}_+|\psi_{j,m}\rangle \quad (6)$$

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad (7)$$

$j=\frac{1}{2},\ m=-\frac{1}{2}$

$$|\uparrow\rangle = \frac{1}{\hbar}\hat{S}_+|\downarrow\rangle \quad (8)$$

同様にして

$$\hat{S}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle \quad (9)$$

$$\hat{S}_+|\uparrow\rangle = 0 \quad (10)$$

$$\hat{S}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle \quad (11)$$

$$\hat{S}_-|\downarrow\rangle = 0 \quad (12)$$

§ベクトルと行列での表現

スピン状態は波動関数では書けない.

抽象的にベクトルで表現

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1) \qquad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

一般の状態 $\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ (3)

$(\alpha, \beta \in \mathbb{C})$

明らかに $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ (4)

また $\hat{S}_+ = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ (5), $\hat{S}_- = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ (6)

$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ より

$$\boxed{\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}} \quad (7)$$

交換関係をチェックしよう!

(iii) $\hat{S}_z$の固有値と固有ベクトル

もちろん $\hat{S}_z\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ (1) $\quad \hat{S}_z\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=-\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$ (2)

(iv) $\hat{S}_x$の固有値と固有ベクトル

まず $\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$ について調べる.

$$\det\left[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}-\lambda I\right]=\begin{vmatrix}-\lambda&1\\1&-\lambda\end{vmatrix}=\lambda^2-1 \quad (3)$$

$\lambda^2-1=0 \Rightarrow$ 固有値 $\lambda=\pm1$ (4)

固有ベクトル $\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\end{pmatrix}=1\begin{pmatrix}\alpha\\\beta\end{pmatrix} \Rightarrow \alpha=\beta$

$\lambda=1 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} \qquad \lambda=-1 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$ (5)

よって $\hat{S}_x$の固有値は $\pm\frac{\hbar}{2}$ ← もちろん!

$$\begin{cases}\frac{\hbar}{2} & |\rightarrow\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\rangle+|\downarrow\rangle\} \quad (6)\\[2ex] -\frac{\hbar}{2} & |\leftarrow\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\rangle-|\downarrow\rangle\} \quad (7)\end{cases}$$

▷ 思考実験の解析

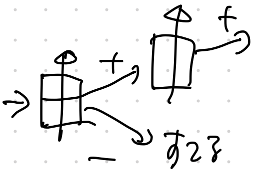
• → 

$\hat{S}_z$の測定に対応

▷ 入射状態 $\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$ (1) $(|\alpha|^2+|\beta|^2=1)$

$\hat{S}_z$を測る
$$\begin{cases} \text{確率}|\alpha|^2\text{で } \frac{\hbar}{2} \text{ (つまり↑)} \longrightarrow |\uparrow\rangle \\ \text{確率}|\beta|^2\text{で } -\frac{\hbar}{2} \text{ (つまり↓)} \longrightarrow |\downarrow\rangle \end{cases} \quad (2)$$

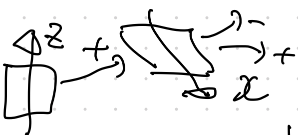
測定後

• → 

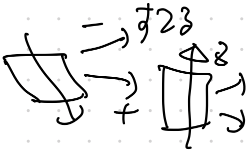
↑を得たあと再び$\hat{S}_z$を測定

確実に ↑

▷ 入射状態 $|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\rightarrow\rangle + |\leftarrow\rangle\}$ (3)



$\hat{S}_x$を測定
$$\begin{cases} \text{確率}\frac{1}{2}\text{で } \frac{\hbar}{2} \text{ (つまり→)} \longrightarrow |\rightarrow\rangle \\ \quad〃 \qquad -\frac{\hbar}{2} \text{ (つまり←)} \longrightarrow |\leftarrow\rangle \end{cases} \quad (4)$$



$|\rightarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle\}$ を選んで (5)

$\hat{S}_z$を測定
$$\begin{cases} \text{確率}\frac{1}{2}\text{で } \frac{\hbar}{2} \text{ (つまり↑)} \\ \quad〃 \qquad -\frac{\hbar}{2} \text{ (つまり↓)} \end{cases} \quad (6)$$