1　量子数

量子数とはある系の量子状態を区別するために使われる数である。その中でも縮退してる状態を区別できる量子数を良い量子数と呼ぶ。ここではボーアの仮説から主量子数の説明をし、次に簡単な中心力場内の粒子の極座標シュレディンガー方程式から方位量子数、磁気量子数の説明をする。

1.1　主量子数

ラザフォードは原子核の周りを電子が円運動しているという模型を考えた。古典電磁気学では円運動している電子は電磁波を放出するので、ラザフォードの模型では電子はエネルギーを失い原子核と結合してしまう。この問題を解決したのがボーアであり、それが以下の仮説である。

量子条件　電子は次の条件を満たす軌道をとり、その軌道上では電磁波を放出しない。

$$2\pi m_e vr = nh, \quad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{1}$$

振動数条件　電子が量子条件を満たす軌道から他の軌道に移る時に電磁波の吸収または放出が起こり、そのエネルギー差は hν になる。

$$h\nu = |E_{n+1} - E_n| \quad \begin{cases} E_{n+1} > E_n & \text{電磁波を放出} \\ E_{n+1} < E_n & \text{電磁波を吸収} \end{cases} \tag{2}$$

ここで ν は光の振動数。

次に原子核の周りを円運動する電子を考える。運動方程式は

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \tag{3}$$

となる。　これより電子のエネルギー E は

$$E = T + U = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \tag{4}$$

(1)、(3)、(4) からエネルギーは

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2 n^2} \tag{5}$$

となる。このように電子の軌道ごとにエネルギーが定まっている。電子の軌道、その軌道上でのエネルギーは主量子数と呼ばれる整数 n で区別されていて、n が 1 の時は K 殻、n が 2 の時は M 殻というように名前が付けられている。

1.2　方位量子数と磁気量子数

中心力場でのポテンシャルを $V(r)$ とすると、中心力場内での粒子のシュレディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)u = Eu \tag{6}$$

であり、この方程式を極座標で表すと

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}+\frac{2mr^2}{\hbar^2}[E-V(r)]u=0 \tag{7}$$

となる。次に変数分離法を用いて以下のように波動関数を角度と距離に関する関数に分ける。

$$u(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{8}$$

角度成分のみに依存する $Y(\theta,\varphi)$ は球面調和関数と呼ばれる関数である。これを (7) に代入して整理すると次の 2 つの方程式になる。

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\{E-V(r)\}-\frac{\lambda}{r^2}\right]R=0 \tag{9}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\lambda Y=0 \tag{10}$$

ここで λ は定数。同様にして $Y(\theta,\varphi)$ を以下のように θ と φ の関数に分ける。

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{11}$$

を (10) に代入し、定数 ν を用いることで方程式を 2 つに分ける。

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}+\nu\Phi=0 \tag{12}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{\nu}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \tag{13}$$

まず (12) を解く。この微分方程式は φ の周期的境界条件から解くことができ波動関数は

$$\Phi(\varphi)=e^{i\sqrt{\nu}\varphi} \tag{14}$$

$\sqrt{\nu}$ を整数 m としこの波動関数を規格化すると

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}\qquad m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{15}$$

となる。この m は磁気量子数と呼ばれる量子数である。

次に (13) について見ていく。まず計算しやすくするために $z=\cos\theta$ と変数変換し

$$\Theta(\theta)=P^m(z) \tag{16}$$

とする。そうすると (13) は

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[(1-z^2)\frac{\mathrm{d}P^m}{\mathrm{d}z}\right]+\left[\lambda-\frac{m^2}{1-z^2}\right]P^m=0 \tag{17}$$

となる。この方程式はルジャンドルの微分方程式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[(1-z^2)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right]+\lambda P=0 \tag{18}$$

の解 P を用いて解くことができ、その結果

$$P^m = (1-z^2)^{|m|/2}\frac{\mathrm{d}^{|m|}P}{\mathrm{d}z^{|m|}} \tag{19}$$

となる。いま θ の範囲は $0 < \theta < \pi$ であるから $z = \cos\theta$ の範囲は $-1 < z < 1$ になり、このままだと P は $z = \pm 1$ で発散してしまう。P が有限の値になるようにするには λ を

$$\lambda = l(l+1) \qquad l = 0, 1, 2, \cdots \tag{20}$$

と置けばよい。ここで整数 l は方位量子数と呼ばれる電子の軌道を表す量子数である。この操作により P は l 次のルジャンドル多項式として

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}z^l}(z^2-1)^l \tag{21}$$

となり、この式を (19) 式に代入することで P^m が求まる。

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{|m|/2}\frac{\mathrm{d}^{|m|}P_l}{\mathrm{d}z^{|m|}} \tag{22}$$

この P_l^m はルジャンドルの陪関数と呼ばれる関数である。

球面調和関数 (11) は (15),(22) から求まる。

1.3 球面調和関数と角運動量

量子力学では直交座標の角運動量演算子は

$$\begin{aligned}
\hat{L_x} &= \frac{\hbar}{i}\Big(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\Big) \\
\hat{L_y} &= \frac{\hbar}{i}\Big(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\Big) \\
\hat{L_z} &= \frac{\hbar}{i}\Big(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\Big)
\end{aligned} \tag{23}$$

と表せ、この極座標表示は

$$\begin{aligned}
\hat{L_x} &= -\frac{\hbar}{i}\Big(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big) \\
\hat{L_y} &= \frac{\hbar}{i}\Big(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\Big) \\
\hat{L_z} &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}
\end{aligned} \tag{24}$$

となる。次に $\hat{L}^2 = (\hat{L}_x)^2 + (\hat{L}_y)^2 + (\hat{L}_z)^2$ というカシミール演算子と呼ばれる演算子を定義する。この演算子は (24) から

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\Big[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Big) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Big] \tag{25}$$

となる。この演算子と (10) の方程式を比べると、

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) &= \lambda\hbar^2 Y_l^m(\theta,\varphi) \\
&= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\varphi)
\end{aligned} \tag{26}$$

の関係があることがわかる。また (15) と (24) から

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{27}$$

が得られる。(26),(27) から球面調和関数は角運動量の大きさと角運動量の z 成分の演算子の同時固有状態であり、２つの観測値は同時に得ることができる。角運動量の大きさは方位量子数、角運動量の z 成分は磁気量子数のみに依存している。

1.4 まとめ

今まで以下の３つの量子数について議論してきた。

n : 主量子数
l : 方位量子数
m : 磁気量子数

主量子数は

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

をとり、１から順に K 殻, L 殻, M 殻, $\cdots$ と対応している。

方位量子数は

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

をとり、０から順に s 軌道, p 軌道, d 軌道, $\cdots$ と対応している。

磁気量子数は

$$m = 0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm l \qquad l \leq |m|$$

をとり、m の総数は $2l+1$ 個になる。

これらの量子数の関係を表にまとめると以下のようになる。

主量子数 n	方位量子数 l	磁気量子数 m
1（K 殻）	0（s 軌道）	0
2（L 殻）	0（s 軌道）	0
	1（p 軌道）	-1,0,1
3（M 殻）	0（s 軌道）	0
	1（p 軌道）	-1,0,1
	2（d 軌道）	-2,-1,0,1,2