.

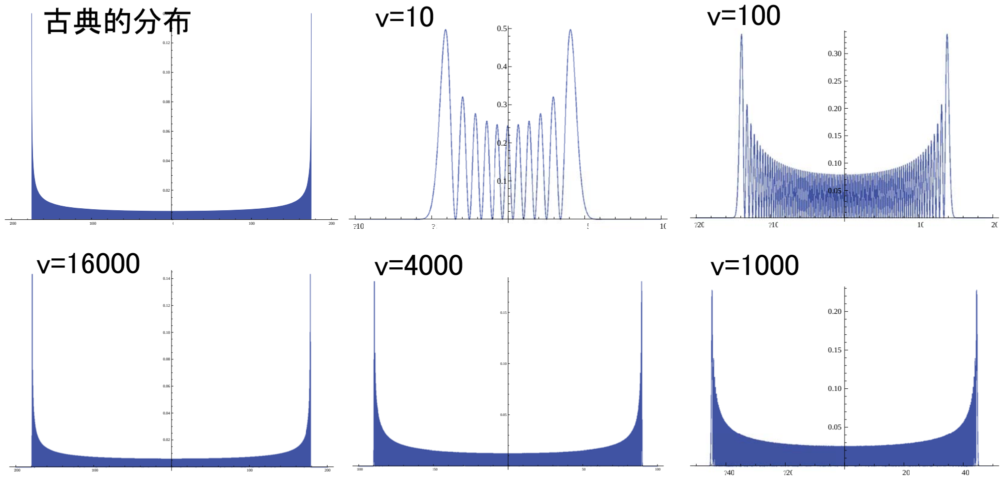

図 3.14: $v = 10, 100, 1000, , 4000, 16000$ の調和振動子の波動関数からもとめた存在確率密度分布。v が大きくなるにつれて、古典的な分布に近づいていく。

3.6.1 調和振動子の運動量

最低値の波動関数の運動量を求めるために、波動関数を運動量演算子に代入してみると、運動量演算子に含まれている虚数単位が残ってしまうし、微分により関数系が変わるので、式として成立せず、この波動関数は運動量演算子の固有関数でないことが確認できる。これは、井戸型ポテンシャルと同じように往復運動になるのだから、物理的に唯一運動量が出てこないのは当然のことである。前の章の不確定性原理のところでやったように、波動関数をフーリエ変換すると、ガウス分布の波数分布が求まり、それからこの状態に含まれている運動量の分布を知ることができる。

3.7 2 次元の回転

水素原子は古典的には陽子（原子核）の周りを電子が回っているものである。それが、量子論的にどのようなイメージになるかは、先の話になるのだけれど、そこに行きつくためには、回転運動をどのように扱うかを理解していなければならない。ここでは、まず、2 次元の回転を扱った後で、3 次元の回転に移る。2 次元の回転は基本的には、それほど難しくはない。ただ、座標系の変換と周期的境界条件という 2 つのことに気をつけてほしい。

3.7.1　角運動量

２次元の回転運動に入る前に、角運動量の話を少しばかり行う。今後出てくることになる角運動量の空間量子化などの話をするためには、角運動量ベクトルの話をしておかなければならない。

通常の直線運動において運動量は $\vec{P} = m\vec{v}$ で定義される。ここで、注意しておくべきことは、運動量はベクトル量、すなわち大きさと方向をもった量であることである。運動量がベクトルであるから、運動量保存則を考える場合には、その大きさだけでなく方向も注意しなければならない。

ある点を中心に半径 r の円周上を動く粒子を考えよう。このような回転運動の場合に、粒子の運動量を考えようとすると、困ったことに行き当たる。速度 v の大きさが一定であるにしても、常に方向が変わるために粒子の進行方向で運動量を定義しようにも満足な定義ができないのである。直線運動の場合には運動の方向が不変だから運動量が素直に定義できた。では、回転運動で不変な物はなにかというと、それは回転軸である。

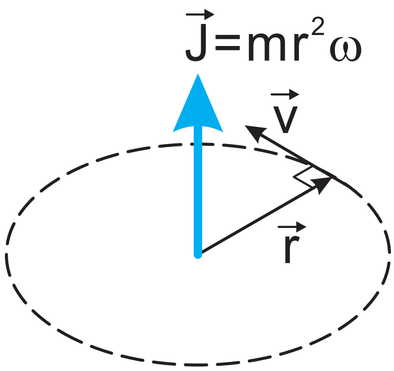

図 3.15:　角運動量ベクトル

つまり、回転軸の方向にベクトルを定義すれば、粒子の進行方向がいかに変わろうとも軸の方向は変わらない。数学的には、このような場合には、ベクトル積により表現できる。

ベクトル積は

$$\vec{J} = \vec{r} \times m\vec{v} =| \vec{r} \mid \times \mid m\vec{v} \mid \times \sin\phi \tag{3.52}$$

で定義される。ベクトル積の方向は右ネジの進む方向である。。ここで、粒子の速度 v はラジアン単位で測定して角度変化である角速度 ω と回転中心からの距離 r の積になっている。すなわち

$$\mid \vec{v} \mid=\mid \vec{r} \mid \omega \tag{3.53}$$

であり、これより上の式は

$$J = r \times mr\omega = mr^2\omega \tag{3.54}$$

となり J は mr^2 に比例する。ここで、mr^2 は慣性モーメントと呼ばれ、慣例として I で記される。この表記を用いると

$$J = I\omega \tag{3.55}$$

で、回転運動する粒子のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(r\omega)^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I} \tag{3.56}$$

となる。

角運動量は普通の運動量と同じにベクトル合成出来る。とはいえ、回転方向に垂直にベクトルがあるために、角運動量の合成結果は普通のベクトルの合成結果より感覚的にとらえにくい。図 3.16 にコマの歳差運動を意識した角運動量ベクトルの合成を示す。

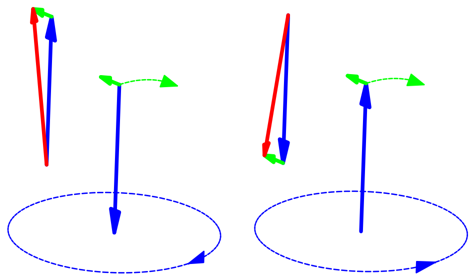

図 3.16: 歳差運動

図左は時計回りに回転している状態で、角運動量ベクトルは下を向いている。この状態でコマを反転すると、回転方向は反時計回りになるので、図右のように角運動量ベクトルは上向きになる。このコマの回転軸を緑の円弧のように倒そうとする。倒す動きはコマの軸が地面に接した部分を回転中心とする回転運動なので、これは緑の矢印のような角運動を持っている。コマの回転の角運動量と倒す動きの角運動量を合成すると、赤で示したベクトルとなる。このベクトルの方向がコマの新たな回転軸となる。元々の青色の回転軸と比べると、倒そうとした方向に対して 90° の角度方向に倒れ込み、またコマを上下反転すると倒れ込む方向も反転することが分かる。

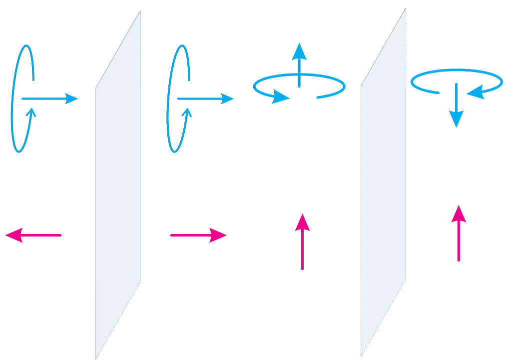

図 3.17: 角運動量ベクトルと通常のベクトルの鏡映による変化

角運動量ベクトルは運動量ベクトルとは多少異なった性質を持っている。鏡に映した時の符号の反転の様子が運動量と角運動量ベクトルで異なるのである。それを次の 2 つの場合について調べてみよう。

一つ目はベクトルと平行な鏡面にベクトルを映した時に何が起こるかである。この時、通常の運動量ベクトルは方向を変えない。一方、角運動量ベクトルは回転方向が逆になるので、鏡の中では逆向きになる。

続いて、ベクトルに垂直な鏡面に映った場合を考えてみる。運動量ベクトルの場合には、運動方向が逆転するので、ベクトルの方向は逆転する。一方、角運動量ベクトルの場合は、回転方向は変わらず、ベクトルの方向は変化しない。

通常の運動量ベクトルを極性ベクトル、角運動量ベクトルを軸性ベクトル（もしくは擬ベクトル）と言う。

3.7.2　円周上の粒子の動き

円周上を粒子が運動するためには、何らかの意味で向心力と遠心力が釣り合っている必要がある。ここでは、そのあたりには、あまり考えないで粒子は何らかの理由により円周上に運動範囲が制限されているものとする。この時、どのような座標系を使ってシュレディンガー方程式を立てるかが最初の大きな問題になる。(x, y) のいわゆるデカルト座標系（英語表記をいれる）を用いるのは、決して賢い手法ではない。なにしろ、そうすると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi(x,y)=E_{x,y}\Psi(x,y) \tag{3.57}$$

という２次元のシュレディンガー方程式の $x^2+y^2=r^2$ となるような解を探さなければんらないのだけれども、とてもやりたくなるような作業ではない。それよりは、同じ２変数でも、中心からの距離 r とある基準点からの角度 ϕ で表される極座標（２次元）を用いる方がはるかに目見通しがよく、かつ計算が簡単になる[30]。

極座標値と通常の座標の値の間には

$$\begin{aligned} x &= r\cos\phi \\ y &= r\sin\phi \end{aligned} \tag{3.58}$$

と

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2+y^2} \\ \phi &= \tan^{-1}\frac{y}{x} \end{aligned} \tag{3.59}$$

という関係がある。

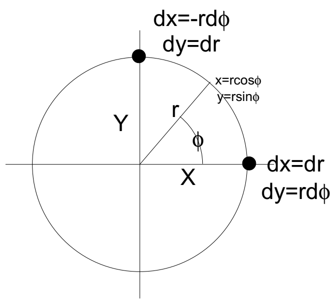

図 3.18: 原点からの角度により x と y 方向の微小変形の r と ϕ に対する影響は異なる

さて、x, y で表記された２次元のシュレディンガー方程式を、r, ϕ という極座標で表記された２次元のシュレディンガー方程式に変換するには、微分演算子が、座標変換によりどのように変化するかを調べておかなければならない。何故なら図 3.18 に示すように、Δx や Δy の変化は原点に対する方向により、r と ϕ の変化量が違ってしまうからである。

[30] 角度記号としては、θ の方が一般的だが、次の３次元の話で θ が出て来るので、ここでは ϕ を用いる。

合成関数の微分は

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi} \quad , \qquad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{3.60}$$

である。座標値間の関係式より

$$\begin{aligned}
\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{2x}{2\sqrt{x^2+y^2}} = \frac{x}{r} = \cos\phi \\
\frac{\partial \phi}{\partial x} &= \frac{-y}{x^2+y^2} = \frac{-r\sin\phi}{r^2} = \frac{-\sin\phi}{r} \\
\frac{\partial r}{\partial y} &= \sin\phi \\
\frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{x}{x^2+y^2} = \frac{r\cos\phi}{r^2} = \frac{\cos\phi}{r}
\end{aligned} \tag{3.61}$$

なので、これより

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}
\end{aligned} \tag{3.62}$$

である。よって、シュレディンガー方程式に出てくる2階微分の部分は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x} = (\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi})(\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}) \\
&= \cos\phi\frac{\partial}{\partial r}\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \cos\phi\frac{\partial}{\partial r}\frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi} - \frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi} \\
&= \cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos\phi\sin\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2\phi}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\sin^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
\end{aligned} \tag{3.63}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial y} = (\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi})(\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}) \\
&= \sin\phi\frac{\partial}{\partial r}\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\phi\frac{\partial}{\partial r}\frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \phi} \\
&= \sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin\phi\cos\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2\phi}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos\phi\sin\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\cos^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
\end{aligned} \tag{3.64}$$

となる。これより

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2} &= \cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\cos\phi\sin\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{\sin^2\phi}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\sin\phi\cos\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial\phi}\\
&+\frac{\sin^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{\sin\phi\cos\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial\phi}\\
&+\frac{\cos^2\phi}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\cos\phi\sin\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial\phi}+\frac{\cos^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\\
&= \frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}
\end{aligned}
\tag{3.65}
$$

という結果が得られる。

円周上の運動を考えると r が一定であり、 r の偏微分は 0 になるので、最終的には

$$
\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}=\frac{1}{r^2}\frac{d^2}{d\phi^2}
\tag{3.66}
$$

となる。

ここで、示したプロセスは、座標変換にともなう微分演算子の変換としてポピュラーなもので、物理の電磁気の演習でもきっとやることになると思う。

3.7.3 円周上のシュレディンガー方程式の解

円周上の粒子のシュレディンガー方程式が求められたので、波動関数を求めることにしよう。2 次元の円上の粒子のシュレディンガー方程式であるけれども、半径が一定であるが故に、実質的に 1 変数のシュレディンガー方程式となっている。そして、ポテンシャルは 0 である。シュレディンガー方程式は

$$
-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d\psi^2}{d\phi^2}=E\psi
\tag{3.67}
$$

であり、係数こそ違うものの 1 次元自由空間のシュレディンガー方程式と同型である。これを変形すると

$$
\frac{d\psi^2}{d\phi^2}=-\frac{2IE}{\hbar^2}\psi
\tag{3.68}
$$

なので、方程式の一般的な解は

$$
\psi=Ae^{im_l\phi}+Be^{-im_l\phi}
\tag{3.69}
$$

ただし、

$$m_l^2 = \frac{2IE}{\hbar^2} \tag{3.70}$$

あるいは

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \tag{3.71}$$

となる。

ここで、円周上の波動関数は定常波しか存在しないはずなので、それから、円周上での定常波になるための境界条件が必要になる。それは、周期提起境界条件と呼ばれるもので、固定端や自由端の境界条件とは異なり進行波としての定常波を生み出すものである[31]。

3.7.4 周期的境界条件

円周上の粒子の場合周期的境界条件は

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2n\pi) \tag{3.72}$$

で与えられる。ただし、n は 0 および正負の整数である。一回りまわったときに関数の値が同じならよいというものである。井戸型ポテンシャルの境界条件とは異なり、特定の ϕ の値の時（例えば $\phi = 0$）で、 波動関数が特定の値（ $\psi(o) = 0$ ）にならなくてよいことには注意しなければならない。

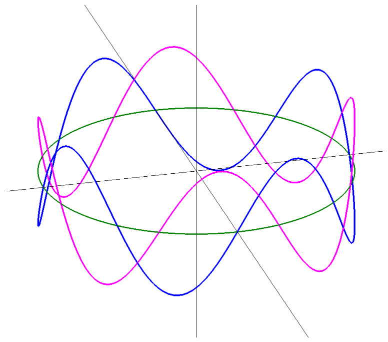

図 3.19: 周期的境界条件。図では 1 周の間に 4 回振動する波を描いている。2 つの波で位相が異なっているが、両方とも周期的境界条件を満たしている。

井戸型ポテンシャルの場合には、境界条件により、波動関数は sin 関数だけとなったが、周期的境界条件の場合には、sin と cos の両方が生き残る。物理的には、周期的境界条件は定常波ではなく進行波を記述するための物なのである。

$$\psi(\phi + 2\pi) = e^{im_l(\phi+2\pi)} = e^{im_l\phi}e^{im_l 2\pi} = \psi(\phi)e^{im_l 2\pi} \tag{3.73}$$

なので、これより

$$e^{im_l 2\pi} \equiv 1 \tag{3.74}$$

[31] 従って波動関数は $\sin m\phi$ や $\cos m\phi$ ではなく、$e^{\pm im\phi}$ と複素数になる。

であるべきであり、

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots.. \tag{3.75}$$

となる。m_l が回転の量子数である。井戸型ポテンシャルの場合には、半波長ごとの波が許されたが、周期的境界条件では全波長の波しか許されない。また、量子数の値は、正の整数の限定されず、0と負符号の正数も含んでいる。

井戸型ポテンシャルの場合には、量子数が0になると波動関数の値は常に0になってしまい、粒子が存在しない状況になってしまった。しかし、今の場合、量子数0をいれても、余弦項は生き残り粒子は存在するので物理的に大丈夫である。量子数がマイナスの場合は角運動量を計算してやると[32]、正の場合とは逆符号になる。量子数がプラスかマイナスかで粒子が回転する方向が逆であることを示しており、量子数の正と負で物理的に異なった状況に対応している。これが、回転運動においては、マイナスの量子数も意味を持つ理由である。

1次元井戸型ポテンシャルへの周期的境界条件の当てはめ

ここで、少しばかり寄り道をして、1次元系に周期的境界条件を当てはめた場合の状況を扱う[33]。

一端の座標が0、もう一端の座標がLの区間を考える。この時、ポテンシャルが井戸の外で無限大の井戸型ポテンシャルの境界条件は $\psi(0) = \psi(L) = 0$ であった。それに対して周期的境界条件は、式(3.72)の ϕ を x に、2π を L に置き換えた

$$\psi(x) = \psi(x + nL) \tag{3.76}$$

となる。ここで n は0を含む任意の整数である。とりあえず、$n = 1$ としておこう。周期的境界条件は井戸の中の任意の場所で成立しなければならない。$\psi(x)$ と $\psi(x + nL)$ が全領域

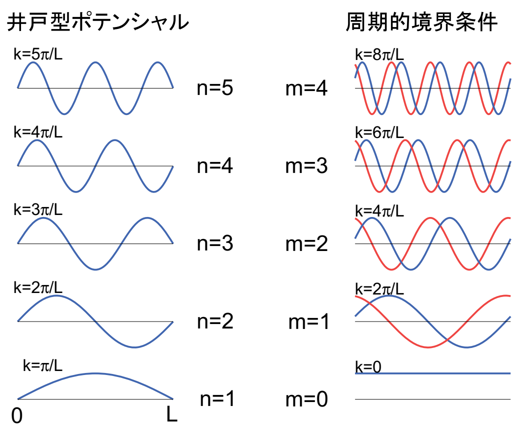

図 3.20: 通常の井戸型と周期的境界条件下の井戸型の波動関数。周期的境界条件下では、井戸の両側で波動関数が0である必然はない。周期的境界条件では、青(赤）で波動関数の実数部分を赤(青)で虚数部分を示している。一方の色で波動関数が0を横切っていても、もう一方は有限の値を持っており、空間のある場所で波動関数が0になることはない。

[32]運動量の計算の場合と同じように、角運動量演算子を作用させればよい。

[33]1次元の井戸型の方が円周より波動関数を書きやすく、周期的と普通の井戸型の違いを明示的に見せられるのだ

で重ならなければならないのだ。そのためには波長の整数倍が幅Lに等しければよい。というわけで、Lと波長が丁度等しい場合の図を描いて見よう（図3.20）。

井戸型の境界条件では、最低次で、井戸の中には波長の半分の領域が収まっていたけれども、周期的境界条件では波長全部が収まっていないといけない。そして、井戸型と違って、井戸の一端で波動関数を0になる必要はない。これは重要な点だ。

ところで、波長の整数倍が幅Lに等しければよいと言ったけれど、自然数ではなく整数と宣言したからには0も含まれている。波長の0倍というと考えにくいけれども波数ベクトルで考えれば、どんな波かは理解できる。波長にかける数が1の時は波長はLであり波数は$2\pi/L$、そして整数が2の時は波長は$L/2$なので波数は$2 \times 2\pi/L$となる。一般に掛ける数がmの場合、波数は$m \times 2\pi/L$となるので、数が0の場合は波数も0、波長は無限大であり、どこでも値の変化はなく一定値となる。定数は確かに周期的境界条件を満足している。

波数0の状態のエネルギーを計算すると0になる。周期的境界条件下では最低エネルギーは0となる。これは、粒子が止まっていることに相当するので、運動量も0であり、運動量の不確定性が存在しないことになる。ということは、不確定性関係から位置の不確定性は無限大でなければならないはずだ。しかし、井戸の幅はLという有限の値だ。一見するとパラドックスのようだが、周期的境界条件より、粒子がxにいたとしても、その位置が単なるxなのか$x+L$なのか$x+nL$なのかの区別は付かない。定義域は負の無限大から正の無限大まで拡がっており、粒子の本当の座標がその中のどこにいるかは分からないのだ。

ここまでで1次元の井戸型に周期的境界条件を当てはめ、普通の井戸型境界条件との違いを見てきた。ところで、何故、井戸型ポテンシャルに周期的境界条件を使ってみたりするのだろう。その答えは、進行波解を持つ波動関数を扱いたいからである。ここまでは明示的には示していないが、周期的境界条件下の波動関数は複素数のものが生き残っている（もちろん、実数の三角関数も解にはなる）。そして、前にもふれたように、複素数の波は進行波に対応するものだ。では、何故進行波解が必要かというと、物質中の電気伝導などを考えると粒子が一方向に動ける進行波解が自然なものとなるからである。

3.7.5 エネルギーと角運動量

得られた波動関数をシュレディンガー方程式に代入すればエネルギーが求められるけれど、すでにエネルギーと回転の量子数m_lの関係はわかっているので、そ

の式をここでふたたび掲載する。

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \tag{3.77}$$

ここで、 m_l は 0 および正負の整数である。この式より、一番低い回転エネルギーは 0 であることがわかる。 1 次元の井戸型ポテンシャルにしろ、調和振動子にしろ 0 ではない零点エネルギーがあったが、回転運動に関しては 0 点エネルギーが存在しない。系は回っていないことがあってもよい。

角運動量求めるのには、正統的には角運動量演算子を用いなければならないのだけれど、ここでは、角運動量と回転エネルギーの式から角運動量を引きずり出すと[34]、

$$\frac{J^2}{2I} = E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \tag{3.78}$$

より

$$J = m_l \hbar \tag{3.79}$$

となる。

ここでまた、再び重要なことは角運動量が正確に定まることである[35]。角運動量が定まるのは 1 次元の井戸型ポテンシャル中の粒子とは異なって、回転運動は進行波になっているからである[36]。回転方向は m_l の正負により逆転するようになっている。

3.7.6　円周上の密度・角運動量と不確定性関係

円周上の粒子の存在確率密度は

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \phi}, \qquad \psi * = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i m_l \phi} \tag{3.80}$$

より、ϕ の絶対値の自乗は

$$\mid \psi \mid^2 = \frac{1}{2\pi} \tag{3.81}$$

---

[34] 角運動量演算子はデカルト座標系では $\hat{l_z} = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$ 2 次元極座標では $\hat{l_z} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\phi}$ で与えられる。

[35] 実は上の式は J に持ち込む過程でプラスマイナスの任意性があるのだけれど、それは、密かに無視して、何気なく m_l の正負に押しつけられるような顔をしている。

[36] 複素数で表される波は 2 次元面を円を描くように（もう一つの軸を入れると空間でらせんを描くように）振動していることを思い出して欲しい。

と、円周上で均一になる。これは、量子数の値によらない。物理的には、このことは、円周上を回っている粒子を見つける確率は、円周上のどこでも一定であることを示している。両端がある井戸型ポテンシャルの場合とは、非常に異なっている。

ところで、運動量は、不確定性関係より、運動量の不確定性と位置の不確定性の間にそれらの積がある値以上になるという制限があった。同じような制限が角運動量と角度の間にも成立している。ところが、回転運動では角運動量が正確に定まっている。角運動量と角度の不確かさの積がある有限の値以上であるべきなら、角度の不確かさが無限大であることになる。ϕ は、0〜360 度で定義されているので、不確かさが無限ではないようにも思われるが、周期的境界条件は、実際の角度がマイナス∞からプラス∞までであることを要求しており角度の不確かさは無限の幅に拡がっているのである。

3.7.7 重ね合わせにより作り出した定常波の形状

m_l の絶対値が等しく、符号が逆の波動関数を足し合わせると、角度分布を持つ波動関数となる。二つの波動か数を足したものと引いたものを考えると

$$
\begin{aligned}
\psi &= \cos m_l \phi \\
\psi &= \sin m_l \phi
\end{aligned}
\tag{3.82}
$$

が出来る。これら 2 つは波動関数の張り出し方向が交互であり、直交した関数となっている。角度がある有限の領域に定まったことの引き替えとして、これらの波動関数は角運動量演算子の固有関数ではなくなっている。

$m_l = \pm 1$ の波動関数を重ね合わせたものを、ある角度方向の波動関数の絶対値を原点からの距離でプロットすると、2 つの波動関数は図 3.22a のような互いに直角に張り出したお団子になる。これは、p 軌道の断面に類似している。続いて $m_l = \pm 2$ のものを同様にプロットすると図 3.22b となり、これは d 軌道に類似した形となっている。回転運動と、原子軌道には、大きな関係がありそうなことが感じられる図である。ただし、p 軌道はともかく、d 軌道には図の 4 つ葉のクローバーとは似ていない形状のものが存在する。3 次元の回転運動を理解すると、それが何故かが分かるようになる。

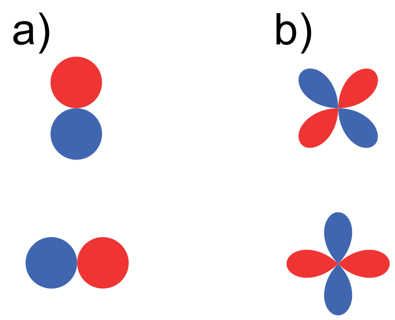

図 3.21: a: $m_l = \pm 1$ と b: $m_l = \pm 2$ の重ね合わせにより作られた存在密度分布のある波動関数。図では絶対値を示している。

3.8　3 次元の回転

2 次元の場合には、粒子の運動は円周上に限られていた。しかし、3 次元になると球面上での動きになるために、赤道回りだけでなく上下方向の動きも存在する。上下方向の動きの角運動量ベクトルは、最初の回転軸と垂直方向に存在する。従って、2 つの角運動量ベクトルを合成すると、最初の回転軸とは異なった方向に、新しい角運動量ベクトルが定められる。しかし、この軸が固定していると思ってはいけない。というのは上下方向の角運動量の方向は定まっていないので、合成された角運動量ベクトルの方向も特定の方向には定まっていないのである。

球の上下を貫く回転軸回りの回転は進行波である。それに対してこの軸を含む面での回転は定常波となる。例えば、ある瞬間に北極から南極に降りていく点を考えよう。この時の角運動量ベクトルは紙面の裏方向を向いている。この粒子が下に少し動く間に球が 180° 回転して粒子が反対側に来てしまった場合を考えよう。粒子は相変わらず上から下に動いているけれども、先ほどとは回転方向が反転しており、角運動量ベクトルも反転する。逆方向の回転運動が合成される結果として進行波ではない定常波となる。

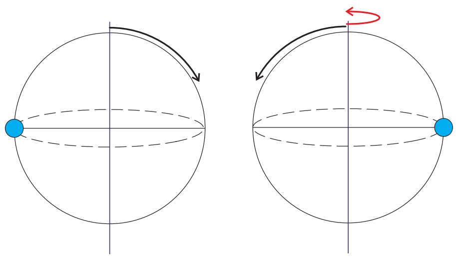

図 3.22: 北極から時計回りに動く粒子も、球体が 180° 回転してしまうと、北極から反時計回りに動く粒子になってしまう。

3 次元の球面上の粒子の運動も、デカルト座標ではなく、3 次元の極座標を用いると話が随分とシンプルになる。デカルト座標と

$$
\begin{aligned}
x &= r\sin\theta\cos\phi \\
y &= r\sin\theta\sin\phi \\
z &= \cos\theta
\end{aligned}
\tag{3.83}
$$

という関係にある座標を導入する。ただし、$0 \le \theta \le \pi$、 $0 \le \phi \le 2\pi$、$0 \le r$ である。θ は、極角、ϕ は方位角と呼ばれる[37]。球面を地球儀とすれば、θ は北緯・南緯に相当する方向の角度である。ただし、北緯と南緯は赤道で 0 で極で 90 度であるけれども、方位角は北極で 0 度、南極で 180 度となるように設定する。ϕ は東経・西経に相当する角度で、こちらは 0〜360 度の間で定義される。

極座標を用いると、2 次元の場合と同じように微分演算子の形が変わるばかりでなく、体積素片もデカルト座標系とは異なる形になる。体積素片とは、単位体積を示す領域で、デカルト座標では $dxdydz$ で示される立方体となるものである。

[37] ここで θ がでてくることになるので、2 次元では θ ではなく ϕ を角度として使っていた。

3 次元のシュレディンガー方程式は 2 次元と同様な操作により、微分演算子を変換できる[38]。得られるシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\psi=E\psi \tag{3.84}$$

である、ただし、この式では球面上では r は一定で、r の微分が含まれている項目は 0 となるとして、式を整理してある。

この式は、θ と ϕ の 2 変数であり、2 次元の井戸型ポテンシャルの場合と同様に、変数分離をしないと方程式を解くことが出来ない。2 次元の井戸型ポテンシャルの場合に波動関数を x のみの関数 $X(x)$ と y のみの関数 $Y(y)$ の積で表したのと同様に、

$$\psi(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{3.85}$$

として変数分離を行う。途中の変形は 2 次元の井戸型ポテンシャルに比べると込み入ったものになる。結果だけを記すと

1. 球面上の粒子の波動関数は、極角 θ の波動関数と方位角 ϕ の波動関数に関する 2 つの式に変数分離できる。
2. 分離された片割れの ϕ の方は 2 次元の回転と同じ型式になっており、もう一つの θ の式は、かなりややこしいが、その解は随伴ルジャンドル関数と呼ばれる関数になることが知られている。
3. 最終的な方程式は、θ の関数と ϕ の関数の積となっており球面調和関数と呼ばれている。

となる。最終的な球面調和関数を θ の関数部分と ϕ の関数部分との積の形であることが明示的にわかるように表 3.2 にまとめた。

2 次元の井戸型ポテンシャルの場合に、n_x と n_y という 2 つの量子数が出現したのと同様に、3 次元の球面上の粒子の波動関数にも 2 つの量子数、 l と m_l が出現する。しかし、2 次元の井戸型ポテンシャルにおいて n_x と n_y が独立であったのとは異なり、l と m_l の間には、 $\mid m_l \mid \leq 1$ という制限がある。また、全エネルギーは l のみの関数で、

$$E=l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I} \tag{3.86}$$

となる。

[38] 考え方は同じだが、手間ははるかに必要だ

l	m_l	$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$	Y_{l,m_l}
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
1	±1	$\mp\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\phi}$	$\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\theta-1)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
2	±1	$\mp\sqrt{\frac{15}{4}}\cos\theta\sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\phi}$	$\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$
2	±2	$\sqrt{\frac{145}{16}}\sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{145}{32\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$

表 3.2: 球面調和関数

３次元の回転の波動関数は立体的なイメージを描きにくい。ここでは、正距円筒図法に展開した地図風の描画を試みる。正距離円筒図法とは、緯度も経度も等間隔のメッシュとなった表現方法で図の上端が北極点、下端が南極点、そして中心が赤道にあたるところになる。

まず最初は $l=0$ の波動関数である。この時 m_l は 0 しか値を取れない。そして、波動関数は全球面上で一定の値を示す。この時、回転のエネルギーは 0 であり角運動量も 0 である。

$l=1$ の時は $m_l=\pm1$ と 0 の三つの場合がある。$m_l=\pm\pm1$ は逆方向に進む進行波で赤道での様子を描くと、赤道一回りでちょうど一周するらせん状態の波となっている。この時、緯度方向の波動関数は $\mp\frac{3}{\sqrt{4}}\sin\theta$ となっている。これは、赤道で最大で、両極で 0 となる関数型である。これより、赤道を離れて極に近づいていくと、波動関数の大きさは次第に小さくなっていく。極では異なる方位角の波動関数が接するために、波動関数の連続性より大きさが 0 になっている必要がある。極に近づくにつれて波動関数の大きさは小さくなるが、位相は変化しない。これは重要なことである。

m_l が 1 なら波動関数の ϕ 依存部分は $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\phi}$ であり、球を一周したあとで、ちょうど一回螺旋を描いている。$l=2$、$m_l=2$ なら 2 回転だ。この点は円周上の動きと基本的には同じである。一方、$m_l=0$ の時は赤道回りでは波動関数は $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ でありその値は ϕ によっては変化しない。両極を結ぶ方は先ほどとは異なり、赤道面で波動関数が 0 になり、北半球は正、南半球は負の値をもつ形状になる。

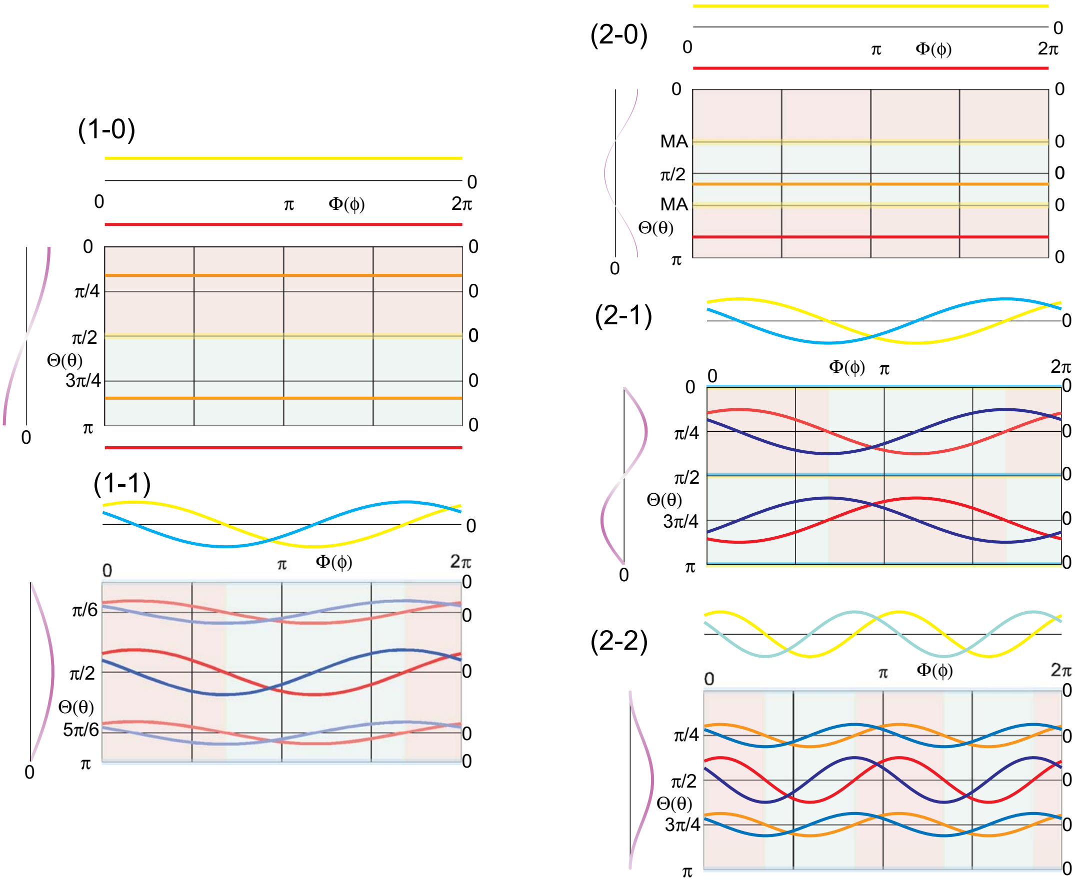

図 3.23: 3 次元球面上波動関数のメルカトル図法による表示。(1-0) では波動関数の ϕ 成分は一定値で、θ 成分は $\cos\theta$ である。このため、波動関数は北極で最大値、南極で負の最大値をとり、赤道で 0 となる。(1-1) では θ 成分は $\sin\theta$ で、両極で 0、赤道で最大値 1 となる。ϕ 成分は $e^{i\phi}$ で赤道を一周する間に一波長の繰り返しがある波となる。図では黄色で正弦波、水色で余弦波を示している。位相は任意である。図中の薄いピンクと青はそれぞれ波動関数の正弦成分が正と負の領域を示している。

3.8.1　3次元の回転の角運動量と角運動量の空間量子化

3次元の回転の運動エネルギーの式と運動エネルギーと角運動量の関係式より3次元の回転の角運動量は

$$J = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar \tag{3.87}$$

で与えられる。一方、ϕ に関する波動関数は2次元の場合と全く同じ形態なので、z軸回りの角運動量については2次元と同様に

$$J_z = m_l\hbar \tag{3.88}$$

である。

$l = 1$ 、 $m_l = 1$ の場合について、球面上の粒子の運動の全角運動量とz軸回りの角運動量を計算すると、全角運動量は式(3.87)に $l = 1$ を代入して $J = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}\hbar$ である。 z軸回りの角運動量は式(3.88)に $m_l = 1$ を代入して $J_z = \hbar$ となる。両者の値が異なっているのは、球面上の粒子の運動においては、粒子がz軸方向に上下にも動くことによりz軸に垂直な回転成分も生じる為である。

全角運動量ベクトルのz軸への射影成分はz軸回りの角運動量と等しくあるべきだから、全角運動量がz軸回りの角運動量の $\sqrt{2}$ 倍の大きさなので、全角運動量ベクトルはz軸に対して45度傾いた方区を向いていることになる。この場合以外でも、それぞれの l と m_l 値毎に、全角運動量とz軸回りの角運動量は定まった値を持っており、その値によって規定される方向に全角運動量ベクトルは傾いている。角運動量ベクトルが傾いている角度は一意的に決定されるが、傾いている方向は定まらない。

ここまでの話ではz軸は定まったものとして扱ってきた。しかし、実際の回転運動においてはz軸の方向は自明ではない。たとえば、外界と相互作用せずに回転している物体の回転軸方向をしることは原理的に不可能である。日常的な大きさの物体の回転でも、回転軸を知るためには、物体の表面で反射した光を観察するなど、なんらかの意味で物体との相互作用を通して得られた情報を用いる必要がある。

球面上を運動する電子の回転を巨視的な物体の回転と同様に直接的に動きを観察する方法で確かめることは不可能である。なにしろ、電子は観測されない限りは波動関数の絶対値の2乗で規定されるような確率分布で球面上に分布しており、なんらかの方法である一点で観測した瞬間に、もはや球面上の波動関数とは違った波動関数で扱われる物になってしまう。しかし、間接的な方法なら回転しているかを調べることができる。電子は電荷を持った粒子である。電荷をもった粒子が球面上で進行波の回転運動をしているなら、球面上で電流が生じていることになるからその球は小さな電磁石として働くはずだ。外から磁場をかけて、その時

の応答を見てやれば電子が球面上で回転しているかを確認できる。そして、外から磁場をかけると、その瞬間に磁場方向がｚ軸となる。

巨視的な磁石に外から磁場をかけると、磁石のモーメントを μ 、外部磁場を B として、$E = -\mu B \cos\theta$ で定まるエネルギーに従ってボルツマン分布をする。この場合の θ は連続変数だ。ところが、球面上を運動する電子の場合には、θ は連続ではなく、角運動量の空間量子化で定まる不連続の値しか取れない。

図 3.24: $l = 1$ 、 $m_l = 1$ の場合の全角運動量ベクトルとｚ軸回りの角運動量の関係。全角運動量のｚ軸への射影がｚ軸回りの角運動量と等しくなるべきことより、全角運動量ベクトルはｚ軸に対して 45 度の角度を向いていることになる。。

角運動量の空間量子化（ただし、球面上の粒子の運動に対するものではなく、古典的な自転運動に対応するスピンの空間量子化）は、分子の局所的な化学構造を決定するための分析機器（NMR）に用いられている他、最近ではNMR技術を活用したMRIという診断装置として医療現場において活躍している。