

# 第 1 章

量子論（量子化学）の発端となった研究は、特定の温度の物体が発する、電磁波（光）の強度分布の関係式の導出である。

全ての波長の光を完全に吸収できる理想的な物体（黒体）は、逆に全ての波長の光を放射する。ただし、放射される光の強度分布は一様ではない。レイリーとジーンズは古典論から以下の式を導いた。

$$\text{電磁波の強度} = \left( \frac{8\pi kT}{c^3} \right) \nu^2 \quad (1.1)$$

この式は教科書の図 1・6 を見れば明らかなように、観測値に一致しない。

その後プランクは、エネルギーにはそれ以上分割できない最小単位があり、振動数  $\nu$  の電磁波のエネルギーの最小単位は振動数に比例する、という仮説

$$\text{電磁波のエネルギー（最小単位）} = h\nu \quad (1.2)$$

を立てた。ここで、比例定数  $h$  はプランク定数。この仮説から、プランクは、黒体からの電磁波の放射をうまく説明できる次の式を導いた。

$$\text{電磁波の強度} = \left( \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) \left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad (1.3)$$

この式と (1.1) の式は振動数の小さい領域で一致することが、テーラー展開すると分かる。

## 第 2 章

ニュートン力学では、質量  $m$  の粒子が速度  $v$  で運動するとき、その粒子の運動エネルギーと運動量は、

$$\text{運動エネルギー} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1)$$

$$\text{運動量} = mv \quad (2.2)$$

となる。一方、アインシュタインの特殊相対性理論によると、エネルギー  $E$  と運動量  $p$  との間には以下の関係式がある。

$$E = \left(m^2c^4 + p^2c^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

電磁波の場合、エネルギー  $E$  は  $h\nu$ 、質量  $m$  はゼロであるから、上式は、

$$h\nu = pc \quad (2.4)$$

となる。従って、電磁波の運動量  $p$  は  $h\nu/c$  と考えることができる。X 線が  $h\nu$  のエネルギーと  $h\nu/c$  の運動量を持つと仮定すると、コンプトンの実験(教科書参照)の際の関係式は次のようになる。

$$\lambda' - \lambda = 2 \left( \frac{h}{m_e c} \right) \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (2.5)$$

これが実際の実験結果と一致することから、電磁波は  $h\nu$  のエネルギーと  $h\nu/c$  の運動量を持つといえる。  
→古典論で説明できない。→量子論が必要。

## 第 3 章

水素原子から出る可視光線のスペクトルは教科書の図 3・2 にあるように、656nm, 486nm, 434nm, ... と飛び飛びの値から成る。この数には以下のような関係性がある。

$$\frac{\lambda}{365} = \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (3.1)$$

さらに厳密には、

$$\lambda = 364.56 \left( \frac{n^2}{n^2 - 4} \right) \quad (3.2)$$

のほうの実験結果をよりうまく再現する。一方、水素原子から紫外線領域でも同様な形をとり、

$$\lambda = 91.14 \left( \frac{n^2}{n^2 - 1} \right) \quad (3.3)$$

となる。更に、近赤外線領域では、

$$\lambda = 820.26 \left( \frac{n^2}{n^2 - 9} \right) \quad (3.4)$$

となる。これらの式の  $n$  は、分母が正となる整数の値をとる。これらの式をまとめるために、波長  $\lambda$  の逆数である波数  $\tilde{\nu}$  で表す。例えば、式 (3.2) は

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.5)$$

となる。ここで  $R_{\infty}$  はリュードベリ定数。ほかの式も同様に、

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.6)$$

と表せる。それぞれの  $n'$  に対応して、各領域のスペクトルを表す式になることを、リッツの結合則という。

## 第 4 章

原子核を中心として、電子がその周りを円運動をしているとし、水素原子の中の電子の軌道とエネルギーについて考える。まず、電子に働く力は、クーロン力と遠心力の 2 つで、

$$\text{クーロン力} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (4.1)$$

$$\text{遠心力} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (4.2)$$

である。電子が円運動をするため、

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (4.3)$$

となる。このときの半径  $r$  を求める。ボーアはここで、電磁波のエネルギーと同様に、角運動量にも最小単位があり、それは  $h/2\pi$  だと考えた。電子の角運動量は (ニュートン力学では) 運動量  $m_e v$  に半径  $r$  をかけたものである。

$$m_e v r = \left( \frac{h}{2\pi} \right) n \quad (4.4)$$

ここで  $n$  は整数で、 $n=1$  のときに角運動量の最小単位となる。式 (4.4) を、式 (4.3) に代入して軌道半径  $r$  を求めると、

$$r = \left( \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \right) n^2 \quad (4.5)$$

となる。一番小さい半径は  $n=1$  を代入して

$$r(\text{最小単位}) = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \quad (4.6)$$

これをボーア半径とよんで、 $a_0$  と書く。次はエネルギーについて考える。ニュートン力学に従えば、

$$\text{運動エネルギー} = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (4.7)$$

であり、位置エネルギーは基準にとった無限大から  $r$  までクーロン力を積分することで得られ、

$$\text{位置エネルギー} = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.8)$$

であるから、電子の全エネルギーは、

$$\text{全エネルギー} = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.9)$$

これに式 (4.3) と (4.5) を代入して、

$$\text{全エネルギー} = - \left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.10)$$

となる。これは  $n=1$  としたときが最もエネルギーが低いため、電子の全エネルギーの最小単位は、

$$\text{電子のエネルギー (最小単位)} = - \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (4.11)$$

である。ここで、エネルギーの高い  $n = n$  の状態から、エネルギーの低い  $n = n'$  の状態に移るときを考える。

$$n \text{ 番目の状態のエネルギー} = - \left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.12)$$

$$n' \text{ 番目の状態のエネルギー} = - \left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left( \frac{1}{n'^2} \right) \quad (4.13)$$

その際の差分のエネルギーは、電磁波として放出する。電磁波のエネルギーは  $h\nu$  なので、

$$h\nu = \left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.14)$$

この電磁波の波数を求めると、

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \right) \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (4.15)$$

これは式 (3.6) と同じ形で、リュードベリ定数を

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \quad (4.16)$$

とおくと、まったく同じ式になり、実際に値が一致する。→角運動量の量子化の正しさの証明。

## 第 5 章

電磁波の運動量  $p$  は、

$$p = \frac{h\nu}{c} \quad (5.1)$$

また、振動数  $\nu$  と波長  $\lambda$  の間には、

$$c = \lambda\nu \quad (5.2)$$

の関係式が成り立つ。上 2 式から

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (5.3)$$

となる。この式が粒子にも成り立つとすると、その波長は、

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5.4)$$

と考えることができる。もちろん、粒子の運動量  $p$  はその質量  $m$  と速度  $v$  の積なので、

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5.5)$$

となり、全ての物質の波長を計算することができる。

ボーアの量子化条件では、角運動量  $l$  はその最小値  $h/2\pi$  の整数倍と仮定したので

$$l = m_e v r = \frac{h}{2\pi} n \quad (5.6)$$

すでに述べたように、電子の運動量と波長との間には、

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (5.7)$$

が成立するので、式 (5.6) に代入して、

$$\left(\frac{h}{\lambda}\right) r = \left(\frac{h}{2\pi}\right) n \quad (5.8)$$

$$(5.9)$$

$$\iff 2\pi r = n\lambda \quad (5.10)$$

となる。これが角運動量の量子化の条件（と等価）である。（教科書の図 5・2 参照）

## 第 6 章

教科書の図 6・1 のように、両端を壁に結んだ弦の振動について考える。平衡位置における P、Q 点のいちをそれぞれ  $x$ 、 $x + \Delta x$  とし、接線方向が水平方向となす角を  $\alpha$ 、 $\beta$ 、P、Q 点の張力を  $S_1$ 、 $S_2$  とする。弦の振動は上下方向のみだから、

$$\text{張力の水平成分の差} = S_1 \cos \alpha - S_2 \cos \beta = 0 \quad (6.1)$$

すなわち、それぞれの張力の水平成分は等しい。

$$S_1 \cos \alpha = S_2 \cos \beta \equiv S \text{ (定数)} \quad (6.2)$$

一方、

$$\text{張力の垂直成分の差} = S_2 \sin \beta - S_1 \sin \alpha \neq 0 \quad (6.3)$$

のはずである。ニュートンの運動方程式では、

$$\text{力} = \text{質量} \times \text{加速度} \quad (6.4)$$

弦の単位長さあたりの質量を  $\rho$  とすると、

$$PQ \text{ の質量} = \rho \Delta x \quad (6.5)$$

また、加速度の定義は振幅  $u$  の時間  $t$  に関する二階微分であるから、PQ 部分の運動方程式は、

$$S_2 \sin \beta - S_1 \sin \alpha = \rho \Delta x \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) \quad (6.6)$$

となる。両辺を  $S$  で割ると、

$$\frac{S_2 \sin \beta}{S} - \frac{S_1 \sin \alpha}{S} = \left( \frac{\rho \Delta x}{S} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) \quad (6.7)$$

式 (6.2) より、式 (6.7) の左辺は

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \frac{S_2 \sin \beta}{S_2 \cos \beta} - \frac{S_1 \sin \alpha}{S_1 \cos \alpha} \\ &= \tan \beta - \tan \alpha \end{aligned} \quad (6.8)$$

と書き換えられる。ここで、 $\tan \alpha$  は点  $P(x)$  における接線の傾きなので、

$$\tan \alpha = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x} \quad (6.9)$$

同様に、

$$\tan \beta = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x+\Delta x} \quad (6.10)$$

従って、式 (6.7) は、

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x+\Delta x} - \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x} = \left( \frac{\rho \Delta x}{S} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) \quad (6.11)$$

となる。式 (6.11) の両辺を  $\Delta x$  で割ると、

$$\frac{\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x+\Delta x} - \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=x}}{\Delta x} = \left( \frac{\rho}{S} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) \quad (6.12)$$

ここで、左辺は  $u$  の  $x$  に関する二階微分の定義と同じなので、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \left( \frac{\rho}{S} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) \quad (6.13)$$

となる。ここで、弦の速度を  $v = (S/\rho)^{\frac{1}{2}}$  と定義すると、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \left( \frac{1}{v^2} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) \quad (6.14)$$

と書き換えられる。これが古典論で求めた弦の波動方程式である。

～波動方程式を解く準備～

$$u(x, t) = X(x)T(t) \quad (6.15)$$

と変位  $u$  が  $x$  の関数  $X(x)$  と  $t$  の関数  $T(t)$  の積で表されるとする。実際、

$$T(t) = \cos \omega t \quad (6.16)$$

とおいて、式 (6.14) に代入すると、

$$\left( \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \right) \cos \omega t = - \left( \frac{\omega^2}{v^2} \right) X(x) \cos \omega t \quad (6.17)$$

となる。両辺から  $\cos \omega t$  を消去すると、

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = - \left( \frac{\omega^2}{v^2} \right) X(x) \quad (6.18)$$

と、位置  $x$  に関する常微分方程式が得られる。ここから  $X(x)$  を求め、 $\cos \omega t$  をかければ、それが波動方程式の解となる。 $\cos \omega t$  のグラフを書けば分かるように、波の周期は  $2\pi/\omega$  であるから、振動数  $\nu$  は  $\omega/2\pi$  である。また、波の速度  $v$  は、波長  $\lambda$  と振動数  $\nu$  の積であるから、

$$v = \lambda v = \left( \frac{\omega}{2\pi} \right) \quad (6.19)$$

となり、これを式 (6.18) に代入して、

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = - \left( \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right) X(x) \quad (6.20)$$

これが、速度の代わりに波長を使って表した波動方程式。

一次元における電子の全エネルギー  $E$  を考える。ふつうは、全エネルギーは運動エネルギー  $K$  と位置エネルギー  $U$  の和で表されるため、

$$E = \frac{1}{2} m_e v_x^2 + U(x) \quad (6.21)$$

速度の代わりに運動量で表すと、

$$E = \frac{p_x^2}{2m_e} + U(x) \quad (6.22)$$

式 (5.3) から

$$E = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} + U(x) \quad (6.23)$$

したがって、

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2m_e}{h^2} (E - U(x)) \quad (6.24)$$

これを、式 (6.20) に代入すると、

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = - \left( \frac{4\pi^2}{h^2} \right) 2m_e \{E - U(x)\} X(x) \quad (6.25)$$

量子論では  $X$  の代わりに  $\Psi$  を用い、 $(h/2\pi)$  を  $\hbar$  と書く。そして、 $\Psi$  のことを波動関数と呼ぶ。こうして式 (6.25) を整理すると、

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} \right) + U(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (6.26)$$

となる。これがシュレディンガーの波動方程式である。もちろんこの式は、一般の粒子について成り立つ。

波動関数は一般には複素関数であるが、ボルンはこれを現実の物理量と対応させるために、絶対値の2乗 ( $|\Psi(x)|^2$ ) を計算することを提案した。例えば、 $b$  を実数として、

$$\Psi(x) = x + ib \quad (6.27)$$

という複素関数を考える。この共役複素関数は、

$$\Psi^*(x) = x - ib \quad (6.28)$$

である。両者を掛け合わせると、

$$|\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x) = (x + ib)(x - ib) = x^2 + b^2 \quad (6.29)$$

となり、波動関数は実数化される。これを、ある場所に電子の存在する確率と考えると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (6.30)$$

という条件（規格化条件）が成り立つ。

式（6.26）の左辺を演算子と波動関数にわけると、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + U(x) \right\} \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6.31)$$

ここで、内が演算子の部分。これをひとつにまとめて、

$$\hat{H} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + U(x) \quad (6.32)$$

$\hat{H}$  をハミルトン演算子とよぶ。 $\hat{H}$  を使うと、式（6.26）は

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6.33)$$

となる。ここで”操作”である演算子と”物理量”である変数は明らかに異なるが、対応をつけることができる。対応をつけることを  $\Rightarrow$  で表現することになると、式（6.33）から明らかのように、式（6.22）の  $E$  と式（6.32）の  $\hat{H}$  が対応しているから、

$$\frac{p_x^2}{2m_e} + U(x) \Rightarrow \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + U(x)$$

運動量に着目すると、

$$p_x^2 \Rightarrow -\hbar^2 \left( \frac{d^2}{dx^2} \right)$$

となる。従って、

$$p_x \Rightarrow -i\hbar \left( \frac{d}{dx} \right)$$

と書いてよさそうである。

～一般的に、演算子について～

特別な演算子では

$$\hat{A}\psi(x) = a\psi(x) \quad (6.34)$$

となることがある。このとき、 $a$  を固有値、 $\psi(x)$  を固有関数と呼ぶ。例えば、

$$\hat{A} = \frac{d}{dx}, \psi(x) = \exp(2x) \quad (6.35)$$

とおくと、

$$\begin{aligned} \hat{A}\psi(x) &= \frac{d}{dx}(\exp(2x)) \\ &= 2\exp(2x) \\ &= 2\psi(x) \end{aligned} \quad (6.36)$$

となる。この場合の固有値は2である。シュレディンガーの波動方程式も固有値と固有関数の例である。

## 第 7 章

運動を三次元に拡張して考える。ニュートン力学に従えば、電子の運動エネルギー  $K$  は、

$$K = \frac{1}{2}m_e(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (7.1)$$

これを運動量で表せば、

$$K = \frac{1}{2m_e}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (7.2)$$

となる。一方、クーロン力は、

$$\text{クーロン力} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (7.3)$$

であり、クーロン力による位置エネルギー  $U$  は、式 (7.3) を  $r$  で積分して、

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.4)$$

となる。よって、古典論での電子の全エネルギーは

$$\text{全エネルギー} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.5)$$

これを、演算子の形に直す。第 6 章で述べたように

$$p_x \Rightarrow -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \right); p_y \Rightarrow -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial y} \right); p_z \Rightarrow -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial z} \right);$$

という変換を行えばよい。また、 $r$  は位置を表す座標なので、演算子の形もそのままである。よって、ハミルトン演算子  $\hat{H}$  は、

$$\hat{H} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (7.6)$$

となり、シュレディンガーの波道方程式は、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi \quad (7.7)$$

ここで、 $x, y, z$  は直交座標表示、 $r$  は極座標表示なので、このままではこの方程式は解けない。この方程式を解くために、 $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \theta$  として、極座標系に変換すると、(→補足)

$$\left[ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left\{ \left( \frac{1}{r^2} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left( \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \left( \frac{1}{r^2 \sin \theta} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (7.8)$$

この式の両辺に  $2m_e r^2$  をかけて整理すると、

$$\begin{aligned} & -\hbar^2 \left\{ \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \left( \frac{1}{\sin \theta} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} \Psi(r, \theta, \phi) \\ & = \left\{ \hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + 2m_e r^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right\} \Psi(r, \theta, \phi) \end{aligned} \quad (7.9)$$

左辺の演算子は  $(\theta, \phi)$  のみを変数として含み、右辺は  $(r)$  のみを変数として含む。この場合、共通の固有値  $(\beta)$  を用いて、次のように二つの微分方程式に分解できる。

$$-\hbar^2 \left\{ \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \left( \frac{1}{\sin \theta} \right) \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} Y(\theta, \phi) = \beta Y(\theta, \phi) \quad (7.10)$$

$$\left\{ \hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + 2m_e r^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right\} R(r) = \beta R(r) \quad (7.11)$$

そして、それぞれの固有関数の積が、求めるべき固有関数である。

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (7.12)$$

まず、式 (7.10) を解いた結果を示す。

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (7.13)$$

$$\beta = \hbar^2 l(l+1) \quad (7.14)$$

ここで、 $N_{l,m}$  は規格化条件を満たすための定数、 $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  はルジャンドルの陪多項式と呼ばれる多項式で、 $(\cos \theta)$  を変数とする関数である。また、固有関数  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  は球面調和関数と呼ばれる。共通の固有値  $\beta$  が求まったので、これを式 (7.11) に代入して解くと、

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} r^l \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (7.15)$$

となる。ここで、 $N_{n,l}$  は規格化条件を満たすための定数、 $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$  はラゲールの陪多項式と呼ばれる多項式で、 $a_0$  はボーア半径 ( $= \epsilon \hbar^2 / \pi m_e e^2$ ) である。よって、求めるべき水素原子の波動関数は、

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l,m} r^l \exp\left(\frac{-r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (7.16)$$

となる。ここで  $(n, l, m)$  には次のような条件がある。

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (7.17)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \quad (7.18)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \quad (7.19)$$

例えば、 $n=1$  のときには  $(n, l, m) = (1, 0, 0)$  の組み合わせしかとれない。この組み合わせで表される波動関数を  $1s$  と名付ける。同様に、 $n=2$  のときは

$$(n, l, m) = (2, 0, 0) \rightarrow 2s$$

$$(n, l, m) = (2, 1, 0); (2, 1, 1); (2, 1, -1) \rightarrow 2p$$

の4つの組み合わせが考えられる。ここで、 $l=1$  のときは  $p$  と名付ける約束になっている。いろいろな組み合わせのときの固有関数（をうまく実数化したもの）が教科書の表7・1にある。2pの固有関数では、 $r \sin \theta \cos \phi$  を  $x$  で、 $r \sin \theta \sin \phi$  を  $y$  で、 $r \cos \theta$  を  $z$  で置き換えることで、 $x, y, z$  を変数として含む、3種類の関数が得られる。これらをそれぞれ、 $p_x, p_y, p_z$  と名付けることになっている。一方、エネルギー固有値の一般式は、

$$E_n = - \left( \frac{m_e e^4}{8\epsilon^2 h^2} \right) \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (7.20)$$

$n$  は固有関数で使われたものと同じで、主量子数とよばれる、一方、 $l$  と  $m$  はそれぞれ方位量子数、磁気量子数とよばれる。エネルギー固有値は  $n$  のみに依存し、 $l$  や  $m$  が違っていても同じ固有値をとる。

このエネルギー固有値は、ボーアの求めた水素原子のエネルギーの式と同じものであるが、ボーアの理論ではそれぞれの  $n$  に対して一つの状態しか考えられなかったが、量子論では  $n=1$  以外では、固有関数の異なるいくつかの状態が縮退している。

波動関数のグラフを書く際には、ある位置  $(r, \theta, \phi)$  における波動関数の値を計算し、その数値を三次元空間に書く。(教科書参照)

次に、 $\theta, \phi$  に関して先に積分しておいて、 $(\Psi, r)$  のグラフを描く。規格化条件の式から、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx dy dz = 1 \quad (7.21)$$

波動関数は極座標系  $(r, \theta, \phi)$  で表されているので、

$$\int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\psi = 1 \quad (7.22)$$

左辺の積分に関して、 $\theta, \phi$  についてのみ積分したものを  $D(r)$  と定義する。

$$\int_0^{+\infty} D(r) dr = \int_{r=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\psi = 1 \quad (7.23)$$

すなわち、

$$D(r) = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} |\Psi|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\psi \quad (7.24)$$

$D(r)$  は動径分布関数とよばれる。具体的に、1s の状態の電子について考える。波動関数の形は、教科書表 7・1 から

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right) \quad (7.25)$$

この関数は実関数なので、そのまま 2 乗して計算できて、

$$\begin{aligned} D(r) &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} \left\{ \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right) \right\}^2 r^2 \sin\theta d\theta d\psi \\ &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) r^2 \sin\theta d\theta d\psi \\ &= \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) r^2 \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\psi \\ &= \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) r^2 4\pi = \left(\frac{4r^2}{a_0^3}\right) \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) \end{aligned} \quad (7.26)$$

明らかに、ボーア理論と異なり電子はどこにでも存在する。(教科書図 7・4 参照)

## 第 8 章

位置ベクトルを  $\mathbf{r}(x, y, z)$ 、運動量ベクトルを  $\mathbf{p}(p_x, p_y, p_z)$  とすると、角運動量ベクトル  $\mathbf{l}(l_x, l_y, l_z)$  は  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{p}$  の外積で、

$$l_x = yp_z - zp_y \quad (8.1)$$

$$l_y = zp_x - xp_z \quad (8.2)$$

$$l_z = xp_y - yp_x \quad (8.3)$$

となる。これを演算子の形に直すと、

$$\hat{l}_x = (-i\hbar) \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (8.4)$$

$$\hat{l}_y = (-i\hbar) \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (8.5)$$

$$\hat{l}_z = (-i\hbar) \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (8.6)$$

さらに、直交座標系から極座標系に変換すると、

$$\hat{l}_x = (-i\hbar) \left( -\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (8.7)$$

$$\hat{l}_y = (-i\hbar) \left( \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (8.8)$$

$$\hat{l}_z = (-i\hbar) \left( \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (8.9)$$

ここで、角運動量の 2 乗という演算子  $\hat{l}^2$  を考える。角運動量の 2 乗は各成分の 2 乗和なので、

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left\{ \left( \frac{1}{\sin^2\theta} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) + \left( \frac{1}{\sin\theta} \right) \left( \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \right\} \end{aligned} \quad (8.10)$$

となる。この式は、式 (7.10) と同じ形なので、この演算子の固有方程式は、

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (8.11)$$

であり、その固有値は、

$$\beta = \hbar^2 l(l+1) \quad (8.12)$$

である。ここで  $l$  は、

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (8.13)$$

ここで、運動量が飛び飛びである点と、0になる点は量子論では当然のこととして認めざるを得ない。

次に、角運動量の、z成分の演算子  $\hat{l}_z$  の固有関数と固有値を求める。この場合も、球面調和関数  $Y_{l,m}$  が固有関数となる。実際、

$$\begin{aligned} \hat{l}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) &= (-i\hbar) \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{l,m}(\theta, \phi) \\ &= (-i\hbar) \left( \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \{ N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \} \\ &= (-i\hbar)(im) N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \\ &= (m\hbar) Y_{l,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (8.14)$$

となる。また、固有値は  $m\hbar$  である。ここで、磁気量子数  $m$  は、

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (8.15)$$

再びボーアの原子模型を考える。電荷を持つ粒子が円運動をすると磁場ができる。磁場の向きは右ねじの法則から分かり、磁気モーメントの大きさ ( $\mu$ ) は、

$$\mu = IA \quad (8.16)$$

ここで、 $A$  は円軌道の囲む面積 ( $= \pi r^2$ ) で、 $I$  は電流の大きさである。電子の速さを  $v$  とすると、円軌道を一周する時間は  $2\pi r/v$  なので、電子は単位時間に  $v/(2\pi r)$  回だけかいてんする。従って、電流の大きさは、電子の電荷  $e$  (電気素量) に  $v/(2\pi r)$  をかけて、

$$I = -e \left( \frac{v}{2\pi r} \right) \quad (8.17)$$

電子の運動方向と電流の方向が逆であることに注意。よって

$$\mu = -e \left( \frac{v}{2\pi r} \right) \pi r^2 = - \left( \frac{e}{2} \right) r v \quad (8.18)$$

となる。三次元空間で磁気モーメントを考える。式 (8.18) をベクトルで表現すると、

$$\boldsymbol{\mu} = - \left( \frac{e}{2} \right) (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \quad (8.19)$$

となる。この式を変形すると、

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\mu} &= - \left( \frac{e}{2m_e} \right) (\mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}) \\
&= - \left( \frac{e}{2m_e} \right) (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \\
&= - \left( \frac{e}{2m_e} \right) \mathbf{l}
\end{aligned} \tag{8.20}$$

ここで、z 成分のみをもつ外部磁場  $\mathbf{B}(0, 0, B_z)$  の中に水素原子を置くと仮定すると、外部磁場による位置エネルギー  $U'$  は磁気モーメントと外部磁場の内積で表される。

$$U' = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \tag{8.21}$$

式 (8.20) を代入して、

$$U' = \left( \frac{e}{2m_e} \right) \mathbf{l} \cdot \mathbf{B} \tag{8.22}$$

外部磁場  $\mathbf{B}$  の z 成分以外はゼロと仮定しているので、

$$U' = \left( \frac{eB_z}{2m_e} \right) l_z \tag{8.23}$$

したがって、外部磁場が無いときのハミルトン演算子 (式 (7.8)) を  $\hat{H}_{B=0}$  と定義すれば、外部磁場があるときのハミルトン演算子は、

$$\hat{H} = \hat{H}_{B=0} + \left( \frac{eB_z}{2m_e} \right) \hat{l}_z \tag{8.24}$$

一方、外部磁場が無いときのエネルギー固有値 (式 (7.20)) を  $E_{B=0}$  と定義すれば、外部磁場があるときのエネルギー固有値は、

$$\begin{aligned}
E &= E_{B=0} + \left( \frac{eB_z}{2m_e} \right) (m\hbar) \\
&= E_{B=0} + \left( \frac{eB_z \hbar}{4\pi m_e} \right) m \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l
\end{aligned} \tag{8.25}$$

となり、磁気量子数  $m$  によって違うエネルギーを持つ (ゼーマン効果)。

## 第 9 章

電子が原子核の周りを回転することを軌道運動とよぶ。これに対し、電子が自転することを電子スピンのよぶ。回転運動には角運動量が伴う。電子スピン角運動量の演算子を  $\hat{s}$  と定義し、軌道角運動量と同様に、電子スピン角運動量の 2 乗の固有値を  $\hbar^2 s(s+1)$  と定義する。ここで  $s$  は電子スピン量子数である。また、電子スピン角運動量の  $z$  成分の演算子を  $s_z$  と定義し、その固有値を  $\bar{s}$  と定義する。また、これ以降、軌道角運動量の磁気量子数を  $m_l$  と定義する。

電子スピンには必ず磁気モーメントがあり、また電子スピン角運動量の量子数  $s$  は  $1/2$  しかとれず、したがってスピン磁気量子数 ( $m_s$ ) は  $\pm 1/2$  の 2 種類の値しかとることができない。

全体の角運動量  $j$  は軌道角運動量  $l$  と電子スピン角運動量  $s$  の和であり、全角運動量とよぶ。

$$j = l + s \quad (9.1)$$

軌道角運動量や電子スピン角運動量と同じように、全角運動量の 2 乗に関する固有値が定義できて、 $\hbar^2 j(j+1)$  であり、量子数  $j$  は最小値  $|l-s|$  から始まって、最大値  $l+s$  までである。

具体的に、水素原子の  $2p$  状態について考える。 $l = 1$ ,  $s = 1/2$  であるから、全角運動量の量子数  $j$  は  $1 - 1/2$ ,  $1 + 1/2$ 、すなわち  $1/2$ ,  $3/2$  の 2 種類である。電子スピン角運動量を考慮して水素原子の状態を考えるときは、 $s$  や  $p$  などの小文字ではなく、 $S$  や  $P$  と大文字で状態を表す。さらに、右下に量子数  $j$  の値を添え字として付け、左上に  $2s+1$  の値（これをスピン多重度という）を添え字としてつけることになっている。したがって、水素原子  $2p$  の状態は、厳密に言えば、 $2^2P_{1/2}$  と  $2^2P_{3/2}$  の 2 つの状態となり、しかもこれらは  $j$  の値が異なるため、エネルギーの値も異なる。（教科書参照）

## 第 10 章

ヘリウムイオン  $He^{+1}$  のシュレディンガー方程式を立てる。水素原子のシュレディンガー方程式は、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi \quad (10.1)$$

であった。ヘリウムイオンの場合は、原子核の電荷が水素原子の 2 倍なので、位置エネルギーも 2 倍になる。したがって、ヘリウムイオンのシュレディンガー方程式は、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi \quad (10.2)$$

もっと一般に、中心に  $+Z$  の電荷を持つ原子核の周りに、1 個の電子のみが存在するイオンのシュレディンガー方程式は、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \Psi = E\Psi \quad (10.3)$$

となる。このようなイオンを水素類似原始とよぶ。この方程式は、厳密に解くことができる。たとえば、水素原子の 1s 軌道の波動方程式は、

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\pi m_e e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-r \pi m_e e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right) \quad (10.4)$$

であった。水素類似原子の 1s 軌道の波動関数は、 $e^2$  の代わりに  $Ze^2$  を代入して、

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\pi m_e Ze^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-r \pi m_e Ze^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right) \quad (10.5)$$

となる。エネルギー固有値も同様である。

次にヘリウム原子のシュレディンガー方程式について考える。ヘリウム原子の 2 個の電子を電子 1, 2 と名付け、それぞれの原子核からの距離を  $r_1, r_2$  と定義すると、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_1^2 + \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \Psi = E\Psi \quad (10.6)$$

となる。ただし、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (10.7)$$

である。式 (10.6) の第 1, 2 項は、それぞれ電子 1, 2 の運動エネルギー、第 3, 4 項は電子 1, 2 のクーロン力による位置エネルギーであり、第 5 項は電子間の反発による位置エネルギーである。

3 個の粒子の運動を厳密に求めることはできないが、教科書の図 10・3 のように、一方の電子が原子核の近くに存在すると考え、そのため、原子核の電荷が +1 と +2 の中間であると考え。式 (10.6) の第 5 項を無視して、その代わり原子核の電荷を +1 と +2 の中間であると考え、式 (10.6) は

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_1^2 + \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_2^2 - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right\} \Psi = E\Psi \quad (10.8)$$

となる。有効核電荷 ( $Z'$ ) は +1 と +2 の中間の値である。これを書き換えて、

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_1^2 - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_2^2 - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right\} \Psi = E\Psi \quad (10.9)$$

となる。これは変数分離ができて、電子 1, 2 のシュレディンガー方程式は、共に

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla^2 - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \psi = \epsilon\psi \quad (10.10)$$

という形をしていて、水素原子のシュレディンガー方程式と同じ形である。求めるべきヘリウム原子の波動関数は、

$$\Psi = \psi_1\psi_2 \quad (10.11)$$

となり、エネルギー固有値は、

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (10.12)$$

となる。具体的に 1s 軌道の波動方程式を書くと、

$$\psi = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\pi m_e Z' e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{r \pi m_e Z' e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \right) \quad (10.13)$$

であり、エネルギー固有値は、

$$\epsilon = -\frac{m_e Z'^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (10.14)$$

となる。

別の電子が中心の原子核の周りがあるために、原子核の見かけ上の電荷が小さくなる効果を遮蔽効果という。

## 第 11 章

リチウム原子のシュレディンガー方程式は、原子核の電荷が +3 なので、

$$\left\{ \sum_i \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_i^2 - \sum_i \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \Psi = E\Psi \quad (11.1)$$

であり、ヘリウムのと看同様に遮蔽効果を考慮すれば、近似的な解を求められるであろう。

$$\sum_i \left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_i^2 - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right\} \Psi = E\Psi \quad (11.2)$$

パウリの排他原理：一つの状態は主量子数  $n$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m_l$ 、スピン量子数  $s$ 、スピン磁気量子数  $m_s$  によって定義される。電子のようにスピン量子数が半整数の粒子（フェルミ粒子）は 1 つの状態に 1 つしか存在できない。

ヘリウム原子について考える。電子が 2 個存在するので、それぞれの角運動量についてベクトル合成する。合成軌道角運動量 ( $L$ ) は、

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \quad (11.3)$$

となる。ベクトルの合成なので、その量子数は、

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 \quad (11.4)$$

となる。また、その合成軌道磁気量子数は、

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} \quad (11.5)$$

となる。同様に、合成スピン角運動量は、

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 \quad (11.6)$$

であり、合成スピン角運動量の量子数と合成スピン磁気量子数は、

$$S = |s_1 - s_2|, s_1 + s_2 \quad (11.7)$$

$$M_s = m_{s1} + m_{s2} \quad (11.8)$$

となる。ヘリウム原子の2個の電子が1s軌道の状態にあるとき、 $(1s)^2$ と書く。これを電子配置とよぶ。この電子配置のときのヘリウム原子の電子状態について調べる。それぞれの電子の角運動量に関する量子数は、

$$\begin{aligned} \text{電子1} \quad l_1 = 0, m_{l1} = 0, s_1 = \frac{1}{2}, m_{s1} = \frac{1}{2} \\ \text{電子2} \quad l_2 = 0, m_{l2} = 0, s_2 = \frac{1}{2}, m_{s2} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

である。したがって、合成軌道角運動量の量子数は、それぞれの量子数を式(11.4)、(11.5)に代入して、

$$L = l_1 + l_2 = 0 + 0 = 0 \quad (11.9)$$

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0 + 0 = 0 \quad (11.10)$$

同様に合成スピン角運動量の量子数は、

$$S = |s_1 - s_2|, s_1 + s_2 = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right|, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1 \quad (11.11)$$

$$M_s = m_{s1} + m_{s2} = \frac{1}{2} + \left( -\frac{1}{2} \right) = 0 \quad (11.12)$$

となる。またパウリの排他原理より同じ1s状態の電子はスピンの向きをそろえられないので、 $S=1$ の可能性はない。次に合成全角運動量を求める。

$$J = L + S \quad (11.13)$$

その量子数は、

$$J = |L - S|, \dots, L + S \quad (11.14)$$

$$M_J = -J, \dots, +J \quad (11.15)$$

ヘリウム原子の場合には、 $L$ も $S$ もゼロなので、 $J$ も $M_J$ もゼロである。水素原子と同様にヘリウム原子の $(1s)^2$ 電子配置の電子状態に名前を付ける。スピン多重度 $(2S+1)$ の値は1であるから、これを左上に書き、 $J$ の値を右下に書くと、 $1^1S_0$ となる。最初の1は主量子数である。

また、 $(1s)(2s)$ 電子配置のヘリウム原子について考える。

$$\text{電子1 (1s)} \quad l_1 = 0, m_{l1} = 0, s_1 = \frac{1}{2}, m_{s1} = \frac{1}{2} \text{ または } -\frac{1}{2}$$

$$\text{電子2 (2s)} \quad l_2 = 0, m_{l2} = 0, s_2 = \frac{1}{2}, m_{s2} = \frac{1}{2} \text{ または } -\frac{1}{2}$$

今度は2個の電子が別々の軌道であるため、スピンの向きは同じであってをよい。 $S=0$ のときには先ほどと同様にして $2^1S_0$ 状態ができる。一方、 $S=1$ のときは、

$$J = |L - S|, \dots, L + S = 1 \quad (11.16)$$

$$M_J = -J, \dots, +J = -1, 0, 1 \quad (11.17)$$

となり、三つの状態が存在する。外部磁場が無ければ、三つの状態のエネルギーは等しい。

ある状態から別の状態に移る（遷移する）とき、いくつか条件がある。(1) 主量子数  $n$  については無制限。(2) 合成軌道角運動量の量子数  $L$  については、変わらないか、1 だけ変化しなければならない。ただし、1 電子原子のときには、必ず 1 だけ変化しなければならない。(3) 合成スピン角運動量の量子数  $S$  については、変わってはならない。(4) 合成全角運動量  $J(=L+S)$  については、上気の状態を満たし、かつ  $J$  がゼロの時には 1 だけ変化しなければならない。

上の条件をすべて満たしている遷移を許容遷移とよぶ。また、どれか 1 つでも満たしていない遷移を禁制遷移とよび、原理的には遷移できない。

たとえば、ヘリウム原子の場合、

$$\begin{aligned} 2^1S_0 &\rightarrow 1^1S_0 \quad \text{禁制遷移} \quad (\text{条件 (4) に違反}) \\ 2^3S_1 &\rightarrow 1^1S_0 \quad \text{禁制遷移} \quad (\text{条件 (3) に違反}) \\ 2^1P_1 &\rightarrow 1^1S_0 \quad \text{許容遷移} \\ \left\{ \begin{array}{l} 2^3P_2 \\ 2^3P_1 \\ 2^3P_0 \end{array} \right. &\rightarrow 2^3S_1 \quad \text{許容遷移} \end{aligned}$$

などとなる。

フントの規則：(1) スピン多重度  $(2S+1)$  が最大となる状態のエネルギーが最も低い。(2) スピン多重度が等しいときは、量子数  $L$  の大きい状態ほどエネルギーは低い。(3)  $2p$  電子の数が 3 以下のときは、量子数  $J$  の小さい状態ほどエネルギーは低い。4 以上のときは、量子数  $J$  の大きい状態ほどエネルギーは低い。

## 第 12 章

次に水素分子イオンについて考える。(原子核が2個、電子が1個)

$$\left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E\Psi \quad (12.1)$$

ここで、 $r_A, r_B$  はそれぞれ電子と原子核 A, B との距離である。また、 $R$  は原子核同士の距離であり、左辺の第4項は原子核間の斥力に基づく位置エネルギーである。

ここで、電子が原子核 A の近くにいるときには、水素原子 A の波動関数で存在確率が表され、原子核 B の近くにいるときは、水素原子 B の波動関数で存在確率が表されるとする。水素原子の波動関数を  $\chi_A, \chi_B$  とし、実際に線形結合を作ってみる。水素分子イオンの電子の波動関数は、

$$\Psi_+ = N_+ \{ \chi_A + \chi_B \} \quad (12.2)$$

$$\Psi_- = N_- \{ \chi_A + (-\chi_B) \} \quad (12.3)$$

となる。 $N_+, N_-$  は第7章で述べた規格化定数である。実際に、水素原子の波動関数として、エネルギーの最も低い 1s 軌道を考えて、

$$\chi_A = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-r_A}{a_0} \right) \quad (12.4)$$

$$\chi_B = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-r_B}{a_0} \right) \quad (12.5)$$

ここで、極座標  $r$  を直交座標の  $(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$  に置き換えて、さらに  $x=y=0$  として、 $z$  軸方向のみの波動関数の値を調べる。原子核 A の位置を変数  $z$  の原点として選べば、先の式は、

$$\chi_A = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-\sqrt{z^2}}{a_0} \right) \quad (12.6)$$

$$\chi_B = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( \frac{-\sqrt{(z-R)^2}}{a_0} \right) \quad (12.7)$$

となる。教科書の図 12・4 のように、正の波動関数同士 (あるいは負の波動関数同士) を重ね合わせることを、同位相での重ね合わせといい、逆に、教科書の図 12・5 のように、正の波動関数と負の波動関数を重

ね合わせることを、逆位相での重ね合わせという。また、波動関数の値が重ね合わせる前よりも大きくなる軌道を結合性軌道といい、小さくなる軌道を反結合性軌道という。

結合性軌道と反結合性軌道の波動関数について、もう少し詳しく調べる。結合性軌道の場合の規格化条件は、

$$\begin{aligned} 1 &= \int \Psi^* \Psi d\tau \\ &= \int N_+(\chi_A + \chi_B) N_+(\chi_A + \chi_B) d\tau \\ &= N_+^2 \left\{ \int \chi_A^2 d\tau + 2 \int \chi_A \chi_B d\tau + \int \chi_B^2 d\tau \right\} \end{aligned} \quad (12.8)$$

となる。ここで、 $\chi_A, \chi_B$  は共に実関数である。また、積分因子は直交座標でも極座標でもかまわないので、 $d\tau$  で表した。水素原子の波動関数は、規格化条件を満たしているので、

$$\int \chi_A^2 d\tau = \int \chi_B^2 d\tau = 1 \quad (12.9)$$

が成り立つ。また、

$$\int \chi_A \chi_B d\tau = \gamma \quad (12.10)$$

と定義する。 $\gamma$  は重なり積分とよばれ、 $\chi_A$  と  $\chi_B$  の重なり具合を表す量であり、ゼロから1までの値をとる。結局、式 (12.8) は、

$$1 = N_+^2 \{1 + 2\gamma + 1\} \quad (12.11)$$

となるので、

$$N_+ = \frac{1}{(2 + 2\gamma)^{\frac{1}{2}}} \quad (12.12)$$

となる。反結合性軌道のときも同様にして、

$$N_- = \frac{1}{(2 - 2\gamma)^{\frac{1}{2}}} \quad (12.13)$$

となる。結合性軌道のエネルギー固有値は、ハミルトン演算子を波動関数で挟んで積分すればよく（教科書問題 12・1 参照）、

$$\begin{aligned} E_+ &= \left( \frac{1}{2 + 2\gamma} \right) \int (\chi_A + \chi_B) \hat{H} (\chi_A + \chi_B) d\tau \\ &= \left( \frac{1}{2 + 2\gamma} \right) \left\{ \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau + 2 \int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau + \int \chi_B \hat{H} \chi_B d\tau \right\} \end{aligned} \quad (12.14)$$

とりあえず、

$$\int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau = \int \chi_B \hat{H} \chi_B d\tau = \alpha \quad (12.15)$$

$$\int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau = \beta \quad (12.16)$$

と定義すれば、

$$E_+ = \left( \frac{1}{2 + 2\gamma} \right) (\alpha + 2\beta + \alpha) = \frac{\alpha + \beta}{1 + \gamma} \quad (12.17)$$

となる。ここで、 $\alpha$  はクーロン積分、 $\beta$  は共鳴積分とよばれる。同様に、反結合性軌道のエネルギー固有値は、

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - \gamma} \quad (12.18)$$

となる。ここで、 $\alpha, \beta, \gamma$  は原子核距離  $R$  の関数であることに注意（教科書図 12・6）。

## 第 13 章

水素分子のシュレディンガー方程式を立てる。

$$\left\{ \sum_{i=1}^2 \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} - \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \Psi = E\Psi \quad (13.1)$$

上式を変形して、

$$\begin{aligned} & \left[ \left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \right. \\ & + \left. \left\{ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \right. \\ & \left. + \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \right] \Psi = E\Psi \end{aligned} \quad (13.2)$$

結合性軌道の波動関数を  $\sigma$  で表すと、それぞれの原子核の 1s 軌道の波動関数の和で表されるから、

$$\sigma = N_+(\chi_A + \chi_B) \quad (13.3)$$

となる。ただし水素原子の場合は、

$$\chi = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( \frac{-r}{a_0} \right) \quad (13.4)$$

であるが、水素分子の場合は、式 (13.2) の左辺の中括弧の項に関する影響を考慮して、

$$\chi = \left( \frac{1}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( \frac{-Z'r}{a_0} \right) \quad (13.5)$$

とおく。同様に、反結合性軌道の波動関数を  $\sigma^*$  で表すと、

$$\sigma^* = N_-\{\chi_A + (-\chi_B)\} \quad (13.6)$$

である。パウリの排他原理より、水素分子の 2 個の電子はスピンを逆にして、2 個とも (エネルギーの低い) 結合性軌道に入ることができる。水素分子の波動関数 (電子全体の波動関数) を  $\Psi(1,2)$  と書くと、式 (13.2) の左辺の最後の中括弧の項を無視すれば、

$$\Psi(1,2) = \sigma(1)\sigma(2) \quad (13.7)$$

と表せる。(第7章参照) ここで、括弧の中の数字 1, 2 は、電子 1, 2 の座標を表す。同様に、水素分子のエネルギー固有値  $E(1, 2)$  は、電子 1, 2 のエネルギー固有値  $\epsilon(1), \epsilon(2)$  の和となる。

$$E(1, 2) = \epsilon(1) + \epsilon(2) \quad (13.8)$$

もちろん、 $\epsilon(1), \epsilon(2)$  は同じ値であり、結合性軌道のエネルギー固有値  $E_\sigma$  である。そしてそれは、水素原子の 1s 軌道のエネルギー  $E_{1s}$  よりもはるかに低い。水素分子のエネルギーと 2 個の水素原子のエネルギーの差を結合エネルギー、あるいは解離エネルギーという。

$$\begin{aligned} \text{解離エネルギー} &= 2E_{1a} - 2E_\sigma \\ &= 2(E_{1s} - E_\sigma) \end{aligned} \quad (13.9)$$

一方、ヘリウム原子 2 個からなるヘリウム分子を考える。水素分子と同じように、結合性軌道と反結合性軌道ができる。ただし、水素分子と違い、ヘリウム分子には電子が 4 つある。パウリの排他原理から結合性軌道には電子は 2 個しか入れない。よって、残りの 2 個は (エネルギーの高い) 反結合性軌道に入ることになる。そのためヘリウム分子全体として見ると、ヘリウム分子 2 個と比べてエネルギーの増減はない。

$$\begin{aligned} \text{解離エネルギー} &= 4E_{1s} - 2E_\sigma - 2E_{\sigma^*} \\ &= 2\{(E_{1s} - E_\sigma) + (E_{1s} - E_{\sigma^*})\} \\ &\simeq 0 \end{aligned} \quad (13.10)$$

しかし、ヘリウム分子から電子を 1 個取り除いたヘリウム分子イオンは全体としてエネルギーが低くなる。

$$\begin{aligned} \text{解離エネルギー} &= 3E_{1s} - 2E_\sigma - E_{\sigma^*} \\ &= \{(E_{1s} - E_\sigma) + (E_{1s} - E_{\sigma^*})\} + (E_{1s} - E_\sigma) \\ &\simeq (E_{1s} - E_\sigma) \end{aligned} \quad (13.11)$$

## 第 14 章

次に原子の  $2p$  軌道からどのような分子軌道ができるかを考える。 $2p$  軌道には  $x, y, z$  軸の方向を向く 3 種類の軌道があった。2 原子分子の場合は一般に原子核と原子核を結ぶ方向を  $z$  軸とすることになっている。2 つの  $2p_z$  軌道からも結合性と反結合性の分子軌道ができるが、教科書の図 14・2 のように、同位相のときに反結合性軌道になり、逆位相のときに結合性軌道となる。

$$\sigma 2p_z = 2p_z^{(A)} + (-2p_z^{(B)}) \quad (14.1)$$

$$\sigma^* 2p_z = 2p_z^{(A)} + 2p_z^{(B)} \quad (14.2)$$

(原子軌道の波動関数を表す  $\chi$  という記号や規格化定数は省略した。)

一方、 $2p_x$  軌道からは、同位相で重ね合わせたときに結合性軌道ができる。この軌道は、教科書の図 14・3 を見ると分かるように、軸方向から眺めると  $2p$  軌道と同じ形をしているため、 $p$  のギリシャ文字  $\pi$  を使って、 $\pi 2p_x$  と書く。もちろん、逆位相のときは反結合性軌道ができる。

$$\pi 2p_x = 2p_x^{(A)} + 2p_x^{(B)} \quad (14.3)$$

$$\pi^* 2p_x = 2p_x^{(A)} + (-2p_x^{(B)}) \quad (14.4)$$

同様にして、

$$\pi 2p_y = 2p_y^{(A)} + 2p_y^{(B)} \quad (14.5)$$

$$\pi^* 2p_y = 2p_y^{(A)} + (-2p_y^{(B)}) \quad (14.6)$$

ここで、結合性軌道の  $\pi 2p_x$  と  $\pi 2p_y$  は方向が異なるだけであり、エネルギー固有値は等しい。そこで、これらの分子軌道を総称して  $\pi 2p$  と書く。同様に、 $\pi^* 2p_x$  と  $\pi^* 2p_y$  を総称して  $\pi^* 2p$  と書く。

結合の強さを表す量として、結合次数というものがある。

$$\text{結合次数} = \frac{1}{2} \{ (\text{結合性軌道にある電子数}) - (\text{反結合性軌道にある電子数}) \} \quad (14.7)$$

結合次数が大きくなるにつれて、原子核間の距離は短くなり、解離エネルギーは大きくなる。

## 第 15 章

原子軌道の波動関数が重なって分子軌道ができるときには、原子軌道のエネルギーの値が近いことが必要である。さらに波動関数が直交しないことが必要である。すなわち、

$$\gamma = \int \chi_A \cdot \chi_B d\tau \neq 0 \quad (15.1)$$

である。(教科書図 15・2 参照)

ある一定の大きさの電場の中で異核二原子分子の受ける力の大きさは、電気双極子モーメントの大きさに比例する。電気双極子モーメントは、電荷  $q$  が大きいほど大きく、電荷の距離  $r$  が離れているほど大きい。

$$\text{電子双極子モーメント} = rq \quad (15.2)$$

電気双極子モーメントは電気陰性度と結合距離の両方に関係している。

## 第 16 章

分子の電子状態について名前を付ける。まず、合成軌道角運動量の磁気量子数を数える。

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + m_{l3} + \dots \quad (16.1)$$

ここで、分子軌道が  $\sigma$  軌道のときは、磁気量子数  $m_l$  はゼロ、 $\pi$  軌道のときは  $\pm 1$  である。そして合成角運動量の磁気量子数の大きさ  $|M_L|$  がゼロのときは、その電子状態を  $\Sigma$  という記号で表す。この記号は、原子の電子状態の記号である  $S$  をギリシャ文字に置き換えたものである。同じように、 $M_L$  の大きさが 1 の電子状態には  $\Pi$  という記号が用いられる。

スピン角運動量についても同様で、

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} + \dots \quad (16.2)$$

そして、 $M_S$  の値から合成スピン角運動量子数 ( $S$ ) を求め、スピン重合度 ( $2S+1$ ) の値を電子状態の記号の左上に添える。具体的に水素分子の電子状態を調べる。水素分子の電子配置は、

$$H_2 \text{ の電子配置 : } (\sigma 1s)^2$$

である。それぞれの電子の量子数は、

$$\text{電子 1} \quad m_{l1} = 0, m_{s1} = +\frac{1}{2} \quad (16.3)$$

$$\text{電子 2} \quad m_{l2} = 0, m_{s2} = -\frac{1}{2} \quad (16.4)$$

分子軌道は  $\sigma$  軌道なので、 $m_l$  はともにゼロである。一方、パウリの排他原理より、 $m_s$  は電子 1 が  $+1/2$  であるならば、電子 2 は  $-1/2$  である。結局、合成角運動量の量子数は、

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0 + 0 = 0 \quad (16.5)$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} = \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \quad (16.6)$$

であるから、水素分子の最も安定な電子状態は  $^1\Sigma$  となる。

次に、 $\sigma 1s$  軌道にある 2 個の電子のうち、1 個の電子が  $\sigma^* 1s$  軌道に励起された状態を考える。

$$\text{水素分子の電子配置 (第一電子励起状態) : } (\sigma 1s)(\sigma^* 1s)$$

この場合の電子の量子数は、

$$\text{電子 1} \quad m_{l1} = 0, m_{s1} = +\frac{1}{2} \quad (16.7)$$

$$\text{電子 2} \quad m_{l2} = 0, m_{s2} = +\frac{1}{2} \text{ または } -\frac{1}{2} \quad (16.8)$$

である。今度は、それぞれの電子が別の軌道に入るため、パウリの排他原理の制限を受けない。したがって、合成角運動量の量子数は、

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0 + 0 = 0 \quad (16.9)$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} = \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(\pm\frac{1}{2}\right) = 1 \text{ または } 0 \quad (16.10)$$

となり、結局第一励起状態としては $^3\Sigma$ と $^1\Sigma$ の二つの状態ができる。同様にして、 $\sigma 1s$ 軌道にある2個の電子のうち、1個の電子が $\pi 2p$ 軌道に励起された状態を考えることもできる。

水素分子の電子配置（第一電子励起状態）： $(\sigma 1s)(\pi 2p)$

この場合の電子の量子数は、

$$\text{電子 1} \quad m_{l1} = 0, m_{s1} = +\frac{1}{2} \quad (16.11)$$

$$\text{電子 2} \quad m_{l2} = +1 \text{ または } -1, m_{s2} = +\frac{1}{2} \text{ または } -\frac{1}{2} \quad (16.12)$$

となり、合成角運動量の量子数は、

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0 + (\pm 1) = 1 \text{ または } -1 \quad (16.13)$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2} = \left(+\frac{1}{2}\right) + \left(\pm\frac{1}{2}\right) = 1 \text{ または } 0 \quad (16.14)$$

となる。結局 $|M_L|$ は1であるから、電子状態は $^3\Pi$ と $^1\Pi$ の二つとなる。教科書の図16・2から、電子基底状態の $^1\Sigma$ と同様に、電子励起状態の $^1\Sigma$ 状態、 $^3\Pi$ 状態、 $^1\Pi$ 状態も、ある核間距離のときにエネルギーが最も低くなる。一方 $^3\Sigma$ 状態では、核間距離が大きくなるほどエネルギーが低くなる。つまり、この状態の水素分子は2個の水素原子に解離する。このような電子状態を解離状態という。

## 第 17 章

### 補足

連続な関数  $g(x, y, z)$  と、それを極座標表示した  $f(r, \theta, \phi)$  は  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \theta$  であるから、

$$\begin{aligned}\Phi(r, \theta, \phi) &= \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}\end{aligned}$$

を用いて

$$f = g(\Phi)$$

と表される。ここで、

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial r} &= \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial g}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial f}{\partial \theta} &= \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial g}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial f}{\partial \phi} &= \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial g}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial g}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \phi}\end{aligned}$$

であるので、 $\frac{\partial x}{\partial r} = \sin \theta \cos \phi$  等から、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} g = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} f$$

である。よって、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} f = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \\ r \cos \theta \cos \phi & r \cos \theta \sin \phi & -r \sin \theta \\ -r \sin \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} g$$

更に、同様の操作を繰り返すことによって

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = \left\{ \left(\frac{1}{r^2}\right) \left(\frac{\partial}{\partial r}\right) \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \left(\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta}\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right) + \left(\frac{1}{r^2 \sin \theta}\right) \left(\frac{\partial}{\partial \theta}\right) \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) \right\}$$

が求まる。