量子力学

第12回目（7/4）

2TM　前期木曜2限

マテリアル創成工学科　田村隆治

認証コード：2891

今回の授業で身に付くこと

s,p,d,f軌道は、角運動量の大きさの量子化に由来していること、それぞれ、$l=0,1,2,3$に対応していることを理解する。

s,p,d,f軌道には、それぞれ、角運動量のz成分の異なる、1, 3, 5, 7個（$2l+1$個）の状態があることを理解する。

第12回目で学ぶ内容

中心力ポテンシャル中の一粒子のSchrödinger方程式の解に関して、その角度部分$Y(\theta,\phi)$は、$\hat{l}^2$の固有値方程式の解で与えられることを理解する。次いで、昇降演算子を用いた $\hat{l}^2$の固有関数の求め方を理解する。

中心力ポテンシャル中の一粒子

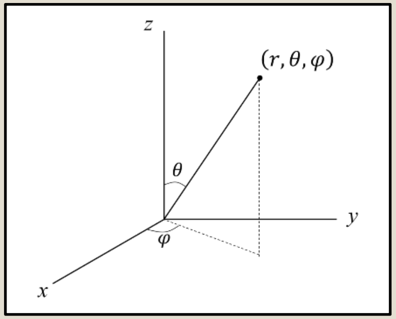
ハミルトニアン $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)$ $\nabla=\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$ ナブラ

Schrödinger方程式 $\widehat{H}\Psi=E\Psi$ $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ナブラ2乗

※ポテンシャルVがrのみの関数の場合、中心力ポテンシャルという。

極座標表示

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



ハミルトニアン
（極座標表示）

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{l}^2}{2I}+V(r)$$

$$\hat{l}^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

※極座標表示の求め方は補助資料を参照のこと。

中心力ポテンシャル中の一粒子

変数分離形を仮定　$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat{l}^2+V(r)\right]RY$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(Y\frac{\partial^2}{\partial r^2}R+Y\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}R\right)+R\frac{1}{2mr^2}\hat{l}^2Y+V(r)RY=ERY$$

$$\frac{r^2}{R}\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2r}{R}\frac{\partial R}{\partial r}-\frac{2mr^2}{\hbar^2}V(r)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}E=\frac{1}{Y}\frac{\hat{l}^2 Y}{\hbar^2}$$

左辺はrのみの関数、右辺はθ,ϕのみの関数。あらゆるr,θ,ϕに対して成り立つためには両辺は定数でなければならない。定数をλとおく。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r}-\frac{\lambda}{r^2}R\right)+V(r)R=ER$$

$\hat{l}^2Y=\lambda\hbar^2Y$　　$Y(\theta,\phi):\hat{l}^2$の固有関数

$Y(\theta,\phi)$は$\hat{l}^2$の固有関数そのものである。なので、以下が成り立つ。

$\boxed{\lambda=l(l+1)}$　　l : 整数もしくは半整数

※すぐ後で見るように固有関数が位置の関数として書けるときは半整数は許されない。

角度部分 $\boxed{\hat{l}^2 Y = l(l+1)\hbar^2 Y}$ l : 整数

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

変数分離形を仮定 $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

$$-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Theta\Phi = l(l+1)\hbar^2\Theta\Phi$$

両辺を$-\hbar^2$で割り、変形すると、

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta\Phi+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Theta\Phi = \frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}+\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$
$$= -l(l+1)\Theta\Phi$$

$$\therefore \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta} - l(l+1)\sin^2\theta\ (\equiv -C)$$

あらゆるθ,ϕについて成り立つためには、両辺は定数でなければならない。そこで、定数を$-C$ とおく。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}+l(l+1)\sin^2\theta=C$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-C\Phi$$ 解は $\Phi = Ae^{im\phi}$

φとφ+2πは同じ位置なので、波動関数の一価性より、

$$\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi) \qquad e^{im(\phi+2\pi)}=e^{im\phi}e^{2m\pi i}=e^{im\phi}, \therefore e^{2m\pi i}=1$$

よって、mは整数。また、$C = m^2$。 $\boxed{\Phi = Ae^{im\phi} \quad m：\text{整数}}$

$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$に$\hat{l}_z$を作用させてみよう。

$$\hat{l}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad \hat{l}_zY=\hat{l}_z\Theta\Phi=-i\hbar\Theta\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi=m\hbar\Theta\Phi=m\hbar Y$$

$Y(\theta,\phi)$は$\hat{l}_z$ の固有関数でもある。（固有値$m\hbar$）

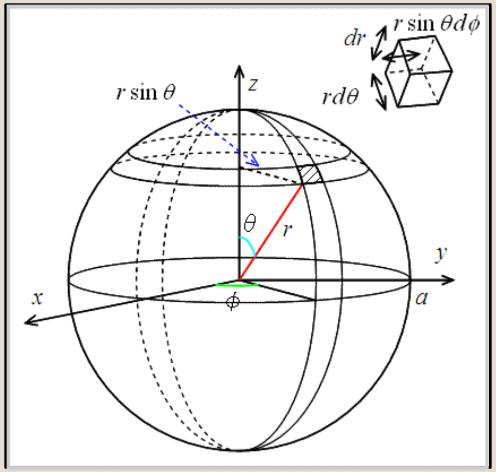
従って、$Y(\theta,\phi)$ は$\hat{l}^2$と$\hat{l}_z$の同時固有状態である。

許されるmの値は次の値に限られる。 $m=-l,\cdots,l$

また、mは整数なので lも整数となる。

ここで、$Y(\theta,\phi)$を$Y_{lm}(\theta,\phi)$と表す。ケット表示では$|lm\rangle$ である。

中心力ポテンシャル中の一電子



変数分離解　$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

規格化条件　$\boxed{\int |\Psi(r,\theta,\phi)|^2 dv = 1}$

$$dv = r^2 dr \sin\theta\, d\theta d\phi$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r,\theta,\phi)|^2\, r^2 dr \sin\theta\, d\theta d\phi = 1$$

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2\, d\phi = 1$$

$$\left.\boxed{\begin{array}{l} \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \\ \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin\theta\, d\theta = 1 \\ \int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2\, d\phi = 1 \end{array}}\right\}$$

それぞれを規格化しておけば、
$\Psi(r,\theta,\phi)$が規格化される。

例題：$\Phi(\phi)$は$\Phi = Ce^{im\phi}$で与えられる。Φを規格化せよ。（10分）

例題：$\Phi(\phi)$は$\Phi = Ce^{im\phi}$で与えられる。Φを規格化せよ。

規格化条件 $\displaystyle\int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2\, d\phi = 1 \qquad \Phi(\phi) = Ce^{im\phi}$

$$|C|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi\,|C|^2 = 1 \qquad \therefore C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\boxed{\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$$

※$C = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$としても間違いではない。複素二乗するとどちらも同じ存在確率を与えるので物理的にまったく区別が付かないことに注意。このように、規格化因子にはつねに$e^{i\delta}$の不定性がある。（ $e^{i\delta}$ の複素二乗は1である）

固有ケット$|lm\rangle$の規格化

上昇演算子はmの値を１つ上げる。 $\boxed{|l,m+1\rangle = C\hat{l}_+|lm\rangle}$

ここで$|lm\rangle$は規格化されているものとして、$|l,m+1\rangle$が規格化されるようにCの値を決めよう。

$$\hat{l}_-\hat{l}_+ = \hat{l}^2 - \hbar\hat{l}_z - \hat{l}_z^2$$

$$\langle l,m+1|l,m+1\rangle = \int \left(C\hat{l}_+\phi_{lm}\right)^* \left(C\hat{l}_+\phi_{lm}\right)dv = |C|^2\langle\hat{l}_+\phi_{lm}|\hat{l}_+\phi_{lm}\rangle$$

$$= |C|^2\langle\phi_{lm}|\hat{l}_-\hat{l}_+\phi_{lm}\rangle = |C|^2\{l(l+1)\hbar^2 - \hbar m\hbar - m^2\hbar^2\}$$

$$= |C|^2(l^2+l-m-m^2)\hbar^2 = |C|^2(l-m)(l+m+1)\hbar^2 = 1$$

$$\therefore C = \frac{1}{\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}}$$

$$\boxed{\hat{l}_+|lm\rangle = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,|l,m+1\rangle}$$

$$|l,m-1\rangle = C\hat{l}_-|lm\rangle$$

$$\hat{l}_+\hat{l}_- = \hat{l}^2 + \hbar\hat{l}_z - \hat{l}_z^2$$

$$\langle l,m-1|l,m-1\rangle = \int \left(C\hat{l}_-\phi_{lm}\right)^* \left(C\hat{l}_-\phi_{lm}\right)dv = |C|^2\langle\hat{l}_-\phi_{lm}|\hat{l}_-\phi_{lm}\rangle$$

$$= |C|^2\langle\phi_{lm}|\hat{l}_+\hat{l}_-\phi_{lm}\rangle = |C|^2\{l(l+1)\hbar^2 + \hbar m\hbar - m^2\hbar^2\}$$

$$= |C|^2(l^2+l+m-m^2)\hbar^2 = |C|^2(l+m)(l-m+1)\hbar^2 = 1$$

$$\therefore C = \frac{1}{\hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}}$$

$$\boxed{\hat{l}_-|lm\rangle = \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,|l,m-1\rangle}$$

両方合わせて、$\boxed{\hat{l}_\pm|lm\rangle = \hbar\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}\,|l,m\pm 1\rangle}$

固有ケット$|l,-l\rangle$の決定

mの最小値は$-l$なので $\hat{l}_-|l,-l\rangle = 0$、すなわち、

$$\boxed{\hat{l}_- Y_{l,-l}(\theta,\phi) = 0}$$

$$\hat{l}_- = \hbar e^{-i\phi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\therefore \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\Theta_{l,-l}(\theta)\Phi_{-l}(\phi) = 0$$

$$\therefore \frac{1}{\Theta_{l,-l}(\theta)\cot\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta_{l,-l}(\theta) = i\frac{1}{\Phi_{-l}(\phi)}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi_{-l}(\phi)=l \quad \because \Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial\theta}\Theta_{l,-l}(\theta) = l\cot\theta\,\Theta_{l,-l}(\theta)$$

$$\therefore \Theta_{l,-l}(\theta) = C_l\sin^l\theta \qquad \because \frac{\partial}{\partial\theta}C_l\sin^l\theta = lC_l\sin^{l-1}\theta\cos\theta = l\cot\theta\, C_l\sin^l\theta$$

$$\boxed{Y_{l,-l}(\theta,\phi) = \Theta_{l,-l}(\theta)\Phi_{-l}(\phi) = C_l\sin^l\theta\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-il\phi}}$$

固有ケット$|l,-l\rangle$の規格化

Φは規格化済みなので、 $\Theta_{l,-l}(\theta)$を規格化すればよい。

規格化条件 $\displaystyle\int_0^\pi \left|\Theta_{l,-l}(\theta)\right|^2\sin\theta\, d\theta = |C_l|^2\int_0^\pi \sin^{2l+1}\theta\, d\theta = 1$

積分をI_lとおくと、$C_l = \frac{1}{\sqrt{I_l}}$。

$$I_l \equiv \int_0^\pi \sin^{2l+1}\theta\, d\theta = \int_0^\pi \sin^{2l}\theta \sin\theta\, d\theta = [-\sin^{2l}\theta\cos\theta]_0^\pi + \int_0^\pi 2l\sin^{2l-1}\theta\cos^2\theta\, d\theta$$

$$= 2l\int_0^\pi \sin^{2l-1}\theta\,(1-\sin^2\theta)d\theta = 2l\int_0^\pi \sin^{2l-1}\theta\, d\theta - 2l\int_0^\pi \sin^{2l+1}\theta\, d\theta = 2lI_{l-1} - 2lI_l$$

$$\therefore \boxed{I_l = \frac{2l}{2l+1} I_{l-1}} \qquad I_0 = \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta = [-\cos\theta]_0^\pi = 2$$

$$I_1 = \frac{2}{3}\cdot 2 = \frac{4}{3}, I_2 = \frac{4}{5}\cdot\frac{4}{3} = \frac{16}{15}, I_3 = \frac{6}{7}\cdot\frac{16}{15} = \frac{32}{35}, \cdots$$

以上より規格化因子は、$C_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}, C_2 = \frac{\sqrt{15}}{4}, C_3 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2}}, \cdots$

規格化された固有ケット$|l,-l\rangle$

$$Y_{l,-l}(\theta,\phi) = \Theta_{l,-l}(\theta)\Phi_{-l}(\phi) = \frac{C_l}{\sqrt{2\pi}}\sin^l\theta\, e^{-il\phi}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \qquad Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$$

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi} \qquad Y_{3,-3} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\, e^{-3i\phi}$$

量子数と電子軌道の関係

固有ケット$|lm\rangle$　　固有関数Y_{lm}　　$Y_{lm}(\theta,\phi)$:球面調和関数とよぶ

l：方位量子数　　角運動量の大きさを表す
m：磁気量子数　　角運動量の向きを表す
※正確には角運動量のz成分

$l=0$： s軌道　　$|00\rangle$
$l=1$： p軌道　　$|1,-1\rangle, |1,0\rangle, |1,1\rangle$
$l=2$： d軌道　　$|2,-2\rangle, |2,-1\rangle, |2,0\rangle, |2,1\rangle, |2,2\rangle$
$l=3$： f軌道　　$|3,-3\rangle, |3,-2\rangle, |3,-1\rangle,$
$|3,0\rangle, |3,1\rangle, |3,2\rangle, |3,3\rangle$

※s,p,d,fは角運動量の大きさを表す。

固有ケット$|lm\rangle$の求め方

$|l,-l\rangle$に上昇演算子$\hat{l}_+$を作用させると規格化された固有ケット$|lm\rangle$をすべて求めることができる。

$$\hat{l}_+|lm\rangle = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,|l,m+1\rangle$$

例題：p軌道の固有関数をすべて求めよ。（20分）

既知の$|1,-1\rangle$に上昇演算子$\hat{l}_+$を作用して $|1,0\rangle$と$|1,1\rangle$を求めれば良い。

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{-i\phi}$$

$\hat{l}_+|lm\rangle = \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}|l,m+1\rangle$より、

$$|l,m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}} \hat{l}_+|lm\rangle$$

$$\hat{l}_+ = \hbar e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

例題：p軌道の固有関数をすべて求めよ。

$$|10\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}\hat{l}_+|1,-1\rangle$$

$$|l,m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}}\hat{l}_+|lm\rangle$$

$$|11\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}\hat{l}_+|10\rangle$$

$$\hat{l}_+ = \hbar e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\boxed{Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}}$$

$$Y_{10} = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}\hbar e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$$

$$= \sqrt{\frac{3}{16\pi}}e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\sin\theta\, e^{-i\phi} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\boxed{Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta}$$

$$Y_{11} = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}\hbar e^{i\phi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi}$$

$$\boxed{Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi}}$$

p軌道($l=1$)の固有関数

$$Y_{1,-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi} \qquad Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \qquad Y_{11}=-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi}$$

※$\hat{l}^2$と$\hat{l}_z$の同時固有関数

$$Y_{p_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,-1}-Y_{1,1}\right)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}$$ p_x軌道

$$Y_{p_y}=\frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,-1}+Y_{1,1}\right)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r}$$ p_y軌道

$$Y_{p_z}=Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$ p_z軌道

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

※ p_x、p_y軌道はもはや$\hat{l}_z$の固有状態ではない。実は、それぞれ、$\hat{l}_x$、$\hat{l}_y$の固有状態になっている。(本日の課題)

例題: p_x軌道の電子の存在確率が最大となるのはどの位置か。

存在確率は$\left|Y_{p_x}\right|^2=\frac{3}{4\pi}\frac{x^2}{r^2}$に比例するので、$x=\pm r$のときに最大となる。

※ p_x軌道は電子雲がx軸方向に伸びた軌道(他も同様)

d軌道（ $l = 2$）の固有関数

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{-2i\phi}$$

$$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta \, e^{-i\phi}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta \, e^{i\phi}$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{2i\phi}$$

$$|2,-1\rangle = \frac{1}{2\hbar}\hat{l}_+|2,-2\rangle$$

$$|20\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}\hbar}\hat{l}_+|2,-1\rangle$$

$$|21\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}\hbar}\hat{l}_+|20\rangle$$

$$|22\rangle = \frac{1}{2\hbar}\hat{l}_+|21\rangle$$

※余力のある人は、d軌道の固有関数がこのようになることを確かめよ。
※材料工学では、ほとんどの場合、f軌道（希土類元素）までで足りる。
※f軌道の固有関数も同様にして求めることができる。（余力のある人は求めてみよ

$x = r\sin\theta\cos\phi$

$y = r\sin\theta\sin\phi$

$z = r\cos\theta$

d軌道（$l = 2$）の固有関数

$$Y_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-2} + Y_{2,2}\right) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\left(\cos^2\phi - \sin^2\phi\right)$$

$$= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$$

$\because \cos 2\varphi = \cos^2\varphi - \sin^2\varphi$

$$Y_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-2} - Y_{2,2}\right) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{xy}{r^2}$$

$$Y_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-1} + Y_{2,1}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{yz}{r^2}$$

$$Y_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{2,-1} - Y_{2,1}\right) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{zx}{r^2}$$

$$Y_{2z^2-x^2-y^2} = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{2z^2-x^2-y^2}{r^2}$$

例題: $d_{2z^2-x^2-y^2}$軌道の電子の存在確率が最大となるのはどの位置か。

$z = \pm r$のときに最大となる。

※ $d_{2z^2-x^2-y^2}$軌道は電子雲がz軸方向に伸びた軌道

中心力ポテンシャル中の一電子（まとめ）

ハミルトニアン

$$\boxed{H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{l}^2}{2I}+V(r)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r}-\frac{\lambda}{r^2}R\right)+V(r)R=ER$$

$$\hat{l}^2 Y=\lambda\hbar^2 Y$$

動径方向の固有値方程式（次回に学習）

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r}-\frac{l(l+1)}{r^2}R(r)\right)+V(r)R(r)=ER(r)}$$

$$l=0,1,2,\ldots$$

第12回目のまとめ

以下の内容を良く消化して、説明できるようにしましょう。

中心力ポテンシャル中の一粒子

ハミルトニアン　$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$

変数分離形を仮定　$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$

$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

角度部分の解$Y(\theta, \phi)$

$$Y_{l,-l}(\theta, \phi) = \Theta_{l,-l}(\theta)\Phi_{-l}(\phi) = \frac{C_l}{\sqrt{2\pi}}\sin^l\theta\, e^{-il\phi}$$

$$Y_{l,m+1} = \frac{1}{\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}}\hat{l}_+ Y_{l,m}$$

※ $Y_{l,m}$: 球面調和関数とよぶ

※材料工学で対象とするのはf軌道までである。

レポート課題（40分）

p_x、p_y軌道がそれぞれ、$\hat{l}_x$、$\hat{l}_y$の固有状態であることを示せ。また、固有値はいくらか。

$$Y_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,-1} - Y_{1,1}\right)$$

$$Y_{p_y} = \frac{i}{\sqrt{2}}\left(Y_{1,-1} + Y_{1,1}\right)$$

※ヒント: $\hat{l}_\pm = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$, $\hat{l}_\pm|lm\rangle = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}|l, m \pm 1\rangle$

ヒント>>tamura☺rs.tus.ac.jpまで

※提出方法

〆切：7/10(水)　　　提出先：LETUS

フォーマット：手書き・ワープロいずれも可

ファイル形式：PDF　　ファイル名書式：”82xxxxx材料太郎.pdf”

運動エネルギー演算子の極座標表示

補助資料

$$l_z^{\,2} = (xp_y - yp_x)(xp_y - yp_x) = x^2 p_y^{\,2} - xp_y(yp_x) - yp_x(xp_y) + y^2 p_x^{\,2}$$

$$= x^2 p_y^{\,2} + y^2 p_x^{\,2} + i\hbar xp_x + i\hbar yp_y - 2xyp_y p_x$$

x→y, y→z $\quad l_x^{\,2} = y^2 p_z^{\,2} + z^2 p_y^{\,2} + i\hbar yp_y + i\hbar zp_z - 2yzp_z p_y$

x→z, y→x $\quad l_y^{\,2} = z^2 p_x^{\,2} + x^2 p_z^{\,2} + i\hbar zp_z + i\hbar xp_x - 2zxp_x p_z$

$$\hat{l}^{\,2} = (y^2 + z^2)p_x^{\,2} + (z^2 + x^2)p_y^{\,2} + (x^2 + y^2)p_z^{\,2} + 2i\hbar(xp_x + yp_y + zp_z) - 2(xyp_x p_y + yzp_y p_z + zxp_z p_x)$$

$$(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})^2 = (xp_x + yp_y + zp_z)^2 = xp_x(xp_x) + yp_y(yp_y) + zp_z(zp_z) + 2(xyp_x p_y + yzp_y p_z + zxp_z p_x)$$

$$= x(-i\hbar)p_x + x^2 p_x^{\,2} + y(-i\hbar)p_y + y^2 p_y^{\,2} + z(-i\hbar)p_z + z^2 p_z^{\,2} + 2(xyp_x p_y + yzp_y p_z + zxp_z p_x)$$

両式を加えて、

$$\hat{l}^{\,2} + (\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})^2 = (x^2 + y^2 + z^2)(p_x^{\,2} + p_y^{\,2} + p_z^{\,2}) + i\hbar(xp_x + yp_y + zp_z) = r^2\boldsymbol{p}^2 + i\hbar\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$$

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p} = xp_x + yp_y + zp_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right) = -i\hbar r\frac{\partial}{\partial r}$$

$$r^2\boldsymbol{p}^2 = \hat{l}^{\,2} - \hbar^2 r\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) - \hbar^2 r\frac{\partial}{\partial r} = \hat{l}^{\,2} - 2\hbar^2 r\frac{\partial}{\partial r} - \hbar^2 r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2} \qquad \boldsymbol{p}^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2\hbar^2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\hat{l}^{\,2}$$

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{l}^{\,2}}{2mr^2}}$$

運動エネルギー演算子

角運動量演算子の極座標表示

補助資料

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$l_z = i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$= i\hbar r\sin\theta\left(\sin\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin^2\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - \sin\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos^2\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$l_x = i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right) = i\hbar\left(r\sin\theta\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \cos^2\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - r\sin\theta\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin^2\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

$$= i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$l_y = i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right) = i\hbar\left(r\sin\theta\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \sin^2\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - r\sin\theta\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} - \cos^2\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$= i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

角運動量二乗演算子の極座標表示

補助資料

$$l_x = i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad l_y = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$l_x{}^2 = -\hbar^2\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$= -\hbar^2\left[\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right]$$

$$l_y{}^2 = -\hbar^2\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$= -\hbar^2\left[\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right]$$

$$l_x{}^2 + l_y{}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\tan^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

$$\hat{l}^2 = l_x{}^2 + l_y{}^2 + l_z{}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

$$= \boxed{-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)}$$