Appendix

角運動量の量子力学

＜軌道角運動量（Schrodinger 表示）の定義＞

$$\hbar \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla \qquad \text{(A-1)}$$

$$\left(\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k} \right)$$

$$\left.\begin{aligned} L_x &= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y &= -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar\left(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z &= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A-2)}$$

水素原子の電子軌道波動関数$\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r})$に対して

$$\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) = AR_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi) = AR_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \qquad \text{(A-3)}$$

$$(m = -l, \cdots, +l)$$

$$\begin{aligned} L_z\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial \phi}\left[AR_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \right] \\ &= m\hbar\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) \end{aligned} \qquad \text{(A-4)}$$

ここで$L_+ = L_x + iL_y,\ L_- = L_x - iL_y$を定義する

$$\left.\begin{aligned} L_+\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) &= \hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,\phi_{nl}^{m+1}(\mathbf{r}) \\ L_-\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) &= \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,\phi_{nl}^{m-1}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{L}^2\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) &= \hbar^2 l(l+1)\phi_{nl}^{m}(\mathbf{r}) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A-5)}$$

ただし$\mathbf{L}^2 = L_x{}^2 + L_y{}^2 + L_z{}^2 = \dfrac{L_+L_- + L_-L_+}{2} + L_zL_z$ (A-6)

が成立する

また(A-2)式から

$$\left.\begin{aligned} L_xL_y - L_yL_x = \left[L_x, L_y \right] &= i\hbar L_z \\ \left[L_y, L_z \right] &= i\hbar L_x \\ \left[L_z, L_x \right] &= i\hbar L_y \end{aligned}\right) \qquad \text{(A-7)}$$

が成立する

より一般的な（スピン角運動量を含む）角運動量の定義

$$\left[J_x, J_y \right] = i\hbar J_z, \left[J_y, J_z \right] = i\hbar J_x, \left[J_z, J_x \right] = i\hbar J_y \qquad \text{(A-8)}$$

または

$$\left[J_z, J_+ \right] = \hbar J_+, \left[J_z, J_- \right] = -\hbar J_{-x}, \left[J_+, J_- \right] = 2\hbar J_z \qquad \text{(A-9)}$$

（ただし$J_+ = J_x + iJ_y,\ J_- = J_x - iJ_y$）

(A-8)より$\left[J_x, \mathbf{J}^2 \right] = \left[J_y, \mathbf{J}^2 \right] = \left[J_z, \mathbf{J}^2 \right] = 0$ (A-10)

（ただし$\mathbf{J}^2 = J_x{}^2 + J_y{}^2 + J_z{}^2$）が導ける

$\mathbf{J}^2, J_z$の固有状態$|j, m\rangle$を基底状態とすると

（j は整数または半整数、m は-j, -j+1, ..., j のみが許される。
詳しくは量力の教科書をみよ）

$$\boxed{\begin{array}{ll} \mathbf{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle & \text{(A-11-1)} \\ J_z|j,m\rangle = m\hbar|j,m\rangle & \text{(A-11-2)} \\ J_\pm|j,m\rangle = \sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}\hbar|j,m\pm 1\rangle & \text{(A-11-3)} \end{array}}$$

が成り立つ。逆に(A-11)が成り立っていれば(A-8)が成り立つ
従って(a-11)を角運動量の定義とみなすことができる
$|j,m\rangle$

は規格直交状態

$$\langle j',m'|j,m\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'} \qquad \text{(A-12)}$$

（$\int Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)Y_l^m(\theta,\varphi)d\varsigma = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$ と同等）
習慣的に$\mathbf{L}$ ：軌道角運動量、$\mathbf{S}$ ：スピン角運動量、
$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ ：全角運動量$\mathbf{I}$ ：核スピン角運動量

＜エネルギー固有値＞

例１：磁場中でのエネルギー

$$\mathcal{H} = -\mathbf{H}\cdot\boldsymbol{\mu} = -\gamma H_z J_z \quad (\mathbf{H}//z,\ \boldsymbol{\mu}=\gamma\mathbf{J})$$

$$\mathcal{H}|j,m\rangle = -\gamma H J_z|j,m\rangle = -\gamma\hbar m H|j,m\rangle$$

$|j,m\rangle$は固有状態であり固有エネルギーは$\underline{-\gamma\hbar m H}$

一般の$\mathcal{H}$ の場合$|j,m\rangle$は必ずしも$\mathcal{H}$ の固有状態ではない

$$\mathcal{H}|j,x\rangle = E_x|j,x\rangle \quad or \quad (\mathcal{H}-E_x)|j,x\rangle = 0 \qquad \text{(A-13)}$$

を満たす固有値E_x、固有状態$|j,x\rangle$を求める

$$|j,x\rangle = \sum_{m=-j}^{j} x_m|j,m\rangle \qquad \text{(A-14)}$$

とおき(A-13)式を満足するx_m（同時にE_x）を求める
(A-19)を(A-17)に代入し左辺に$\langle j,m'|$を作用させる
（軌道角運動量の場合は$\int \phi_l^{m'}(\mathbf{r})^*(\mathcal{H}-E_x)\phi_l^m(\mathbf{r})d\tau = \delta_{m'm}$ と同じ）

$$\langle j,m'|\mathcal{H}-E|\Sigma x_m|j,m\rangle = \sum_{m=-j}^{j} x_m\langle j,m'|\mathcal{H}-E|j,m\rangle = 0 \qquad \text{(A-15)}$$

以下 j を省略

$$\left.\begin{array}{l} m' = -j \text{ に対し} \\ \left(\langle -j|\mathcal{H}|-j\rangle - E\right)x_{-j} + \langle -j|\mathcal{H}|-j+1\rangle x_{-j+1} + \cdots + \langle -j|\mathcal{H}|j\rangle x_j = 0 \\ m' = -j+1 \text{ に対し} \\ \langle -j+1|\mathcal{H}|-j\rangle x_{-j} + \left(\langle -j+1|\mathcal{H}|-j+1\rangle - E\right)x_{-j+1} + \cdots + \langle -j+1|\mathcal{H}|j\rangle x_j = 0 \end{array}\right] \text{(A-16)}$$

以下同じ
これは未知数$x_{-j},\cdots,x_j$に対する$2j+1$元一次方程式！
これが解を持つためには

$$\begin{vmatrix} \langle -j|\mathcal{H}|-j\rangle - E & \langle -j|\mathcal{H}|-j+1\rangle & \cdots & \langle -j|\mathcal{H}|j\rangle \\ \langle -j+1|\mathcal{H}|-j\rangle & \langle -j+1|\mathcal{H}|-j+1\rangle - E & \cdots & \langle -j+1|\mathcal{H}|j\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle j|\mathcal{H}|-j\rangle & \langle j|\mathcal{H}|-j+1\rangle & \cdots & \langle j|\mathcal{H}|j\rangle - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(A-17)}$$

この E についての$2j+1$次方程式を解くことにより
固有値E_x（一般に$2j+1$個ある）が求まる

例 2：$\mathcal{H} = A(J_+{}^2 + J_-{}^2) \qquad j=1$の場合

$$J_+{}^2|m\rangle = J_+ \cdot J_+|m\rangle = \sqrt{(1-m)(2+m)}\hbar J_+|m+1\rangle$$

$$= \sqrt{(1-m)(2+m)}\sqrt{-m(3+m)}\hbar^2|m+2\rangle$$

m=-1 のときのみ$\neq 0$

つまり$J_+{}^2|1,-1\rangle = 2\hbar^2|1,1\rangle$

同様に$J_-{}^2|1,1\rangle = 2\hbar^2|1,-1\rangle$

従って(A-17)式は

$$\begin{vmatrix} -E & 0 & 2A\hbar^2 \\ 0 & -E & 0 \\ 2A\hbar^2 & 0 & -E \end{vmatrix} = 0$$

$$-E^3 + 4EA^2\hbar^4 = 0$$

解　$E = 0,\quad E = \pm 2A\hbar^2$

無機化学 I　レポート問題

（担当：吉村一良）

１）等価演算子を用いて次の関係を証明せよ．

$$l_x l_y - l_y l_x = i\hbar l_z$$
$$l_y l_z - l_z l_y = i\hbar l_x$$
$$l_z l_x - l_x l_z = i\hbar l_y$$

２）a）一般に，

$$\begin{cases} l_\pm = \hbar e^{\pm i\phi}\left(\pm\dfrac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\phi}\right) \\ l^2 = -\hbar^2\left(\dfrac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \dfrac{1}{sin^2\theta}\dfrac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \end{cases}$$

を導け

b）水素原子の波動関数$(n = 2, l = 1, -1 \le m \le 1)$について，
(A-5)式が成り立っていることを示せ．

ただし，

$$Y_1^{\pm 1}(\theta,\phi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}sin\theta\cdot e^{\pm i\phi}$$
$$Y_1^0(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

３）

$$\left.\begin{aligned} J_z|j,m\rangle &= m\hbar|j,m\rangle \\ J_\pm|j,m\rangle &= \sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}\hbar|j,m\pm 1\rangle \end{aligned}\right\}$$

より，$\mathbf{J}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j,m\rangle$を導け．

４）ハミルトニアン$\mathcal{H} = A\left[J_z\left(J_+ + J_-\right) + \left(J_+ + J_-\right)J_z\right]$について，
$j = 1$に対する固有エネルギーを求めよ．

５）ハミルトニアン$\mathcal{H} = B\left(J_+{}^2 + J_-{}^2\right)$について，
$j = \dfrac{3}{2}$に対する固有エネルギーを求めよ．

６）ハミルトニアン$\mathrm{H} = \left[3J_z{}^2 - \mathbf{J}^2 + \dfrac{\eta}{2}\left(J_+{}^2 + J_-{}^2\right)\right]$について
$j = \dfrac{3}{2}$に対するエネルギー固有値をη（定数）を用いて求めよ．

提出先：理学部 6 号館化学教室 2 階 281 号室（吉村教授室）のレポート入れ
締切：2006 年 12 月 21 日（木），17:00