章末問題

20.1　直交座標系で表されたラプラシアンを球面座標系で表せ。
WEBdivergenceLaplacian を参照のこと

20. 2　WEB Angular momentum をみて以下を証明せよ。

$$\text{(a)}\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_\pm\right]=0,\text{(b)}\left[\hat{L}_{+,}\hat{L}_-\right]=2\hbar\hat{L}_{z,}\text{(c)}\left[\hat{L}_{z,}\hat{L}_\pm\right]=\pm\hbar\hat{L}_\pm$$

解答例

$$\text{(a)}\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_\pm\right]=\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_x\pm i\hat{L}_y\right]=\underbrace{\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_x\right]}_{0}\pm i\underbrace{\left[\hat{\vec{L}}^2,\hat{L}_y\right]}_{0}=0$$

$$\text{(b)}\left[\hat{L}_+,\hat{L}_-\right]=\left[\hat{L}_x+i\hat{L}_y,\hat{L}_x-i\hat{L}_y\right]=\underbrace{\left[\hat{L}_x,\hat{L}_x\right]}_{0}-i\underbrace{\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]}_{i\hbar\hat{L}_z}+i\underbrace{\left[\hat{L}_y,\hat{L}_x\right]}_{-i\hbar\hat{L}_z}+\underbrace{\left[\hat{L}_y,\hat{L}_y\right]}_{0}=2\hbar\hat{L}_z$$

$$\text{(c)}\left[\hat{L}_z,\hat{L}_\pm\right]=\left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\pm i\hat{L}_y\right]=\underbrace{\left[\hat{L}_z,\hat{L}_x\right]}_{i\hbar\hat{L}_y}\pm i\underbrace{\left[\hat{L}_z,\hat{L}_y\right]}_{-i\hbar\hat{L}_x}=\pm\hbar\hat{L}_\pm$$

20.3　WEB Angular momentum をみて以下を証明せよ。

$$\hat{L}_\pm|l,m\rangle=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}|l,m\pm1\rangle=\hbar\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}|l,m\pm1\rangle$$

解答例

WEB Angular momentum の式(36)より

$$\hat{L}_\pm|l,m\rangle=C_{lm}^\pm|l,m\pm1\rangle$$

とする。波動関数は規格化されているとすると,

$$\left(\hat{L}_+|l,m\rangle\right)^\dagger\left(\hat{L}_+|l,m\rangle\right)=\left|C_{lm}^\pm\right|^2\langle l,m+1|l,m+1\rangle=\left|C_{lm}^\pm\right|^2$$

$$\left(\hat{L}_+|l,m\rangle\right)^\dagger=\langle l,m|\hat{L}_{-,}\left|C_{lm}^\pm\right|^2=\langle l,m|\hat{L}_-\hat{L}_+|l,m\rangle$$

となる。Web Angular momentum の(41)式より

$$\hat{L}_-\hat{L}_+=\hat{\vec{L}}^2-\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z,\hat{L}_+\hat{L}_-=\hat{\vec{L}}^2-\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z$$

なので,

$$C_{lm}^+=\sqrt{\langle l,m|\hat{\vec{L}}^2-\hat{L}_z^2-\hbar\hat{L}_z|l,m\rangle}=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m+1)}$$

となる。同様に，

$$C_{lm}^{-}=\sqrt{\langle l,m|\hat{\hat{L}}^2-\hat{L}_z^2+\hbar\hat{L}_z|l,m\rangle}=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m-1)}$$

従って

$$\hat{L}_{\pm}|l,m\rangle=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}|l,m\pm1\rangle=\hbar\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}|l,m\pm1\rangle$$

20.4　WEB Angular momentum をみて以下の式がどうなるかを示せ。

$$\hat{L}_x|l,m\rangle=?,\hat{L}_y|l,m\rangle=?$$

解答例

$$\hat{L}_x=\frac{1}{2}\left(\hat{L}_{+}+\hat{L}_{-}\right),\hat{L}_y=\frac{1}{2i}\left(\hat{L}_{+}-\hat{L}_{-}\right)$$

となるので，

$$\hat{L}_x|l,m\rangle=\frac{\hbar}{2}\left[\sqrt{(l-m)(l+m+1)}|l,m+1\rangle+\sqrt{(l+m)(l-m+1)}|l,m-1\rangle\right]$$

$$\hat{L}_y|l,m\rangle=\frac{\hbar}{2i}\left[\sqrt{(l-m)(l+m+1)}|l,m+1\rangle-\sqrt{(l+m)(l-m+1)}|l,m-1\rangle\right]$$

である。ちなみに期待値は，

$$\langle l,m|\hat{L}_x|l,m\rangle=\langle l,m|\hat{L}_y|l,m\rangle=0$$

となる。

20.5 図 20.2 より，(n,l) = (1,0), (2,0),(2,1), (3,0),(3,1), (3,2)の時の動径波動関数の節の数が n–l–1 であることを確認せよ。

解答略

20.6 図 20.6 は，Au 表面からの XPS スペクトルであり，横軸の束縛エネルギーは電子がそこまで詰まっているフェルミ準位とのエネルギー差である。
以下を確認し，そうなる理由を説明せよ。

1）主量子数が小さければ，束縛エネルギーは大きくなる。(20.30)式と比較せよ
2）主量子数が同じでも s, p, d, f 軌道の順に束縛エネルギーは大きくなる原因は何か？20.6 節を参考にせよ。
3）s 軌道は単一のピークとなるが，p, d, f 軌道は 2 本に分裂する。なぜか？
21.1.2 節を参照のこと
4）$j=l-1/2$ と $j=l+1/2$ のピーク強度が，$2l$ 対 $2l+2$ となることを確認せよ。
5）ピークの分裂の大きさは，21.1.2 で $E^2/l(l+1)$に比例することを示すがそれを確認せよ。

解答略

20.7 ほぼ孤立した二価のカチオン Fe^{2+}をもつ $FeSO_4 nH_2O$ に磁場をかけたところ，磁場の方向に Fe^{2+}の電子スピンの向きがそろう常磁性を示した。電子スピンは遷移金属である鉄の 3d 電子が寄与するとしてよい。
a）孤立した二価のカチオン Fe^{2+}の 3d 電子数はいくつか？
b）フント則に従う電子配置をすると，全スピン角運動量 S の値はどうなるのか？スピン配置も記せ
c）二価の Fe^{2+}カチオンをもつヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$は常磁性を示さない。この物質は Fe^{2+}イオンの $\pm x, \pm y, \pm z$ 方向に 6 つのシアノイオン CN^- が配位して，その影響で 5 重縮退した 3d 準位が分裂して，エネルギーの低い 3 重の準位とエネルギーの高い 2 重の準位に分裂する。この準位の分裂が大きいときエネルギー全スピン角運動量 S の値はどうなるのか？スピン配置も示せ。
d) 5 重縮退した 3d 準位が分裂して，エネルギーの低い 3 重の準位とエネルギーの高い 2 重の準位に分裂するのはなぜか？図 20.5 の d 軌道の空間対称性を考慮せよ。

解答例 a) 6

b) S=2　$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$

c) S=0　下の準位　$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$　上の準位 ── ──

d）シアノアニオンが存在する$\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 方向に d 軌道が張り出している

と負電荷同士の静電反発でエネルギー準位が上昇する。$3d_{z^2}$ と $3d_{x^2-y^2}$ の 2 つの軌道がそれに対応する。$3d_{xz}$，$3d_{yz}$，$3d_{xy}$ の 3 つの軌道は軸上にないので，静電反発は小さい。これが，エネルギーの低い 3 重の準位とエネルギーの高い 2 重の準位に分裂する理由である。