3.1. 水素(様)原子のSchrödinger方程式

- 角度成分Y, 動径成分Rの微分方程式に分離

$$
\begin{cases}
\hat{\Lambda}^2 Y = -l(l+1)\cancel{\hbar^2} Y \\
-\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\left(\dfrac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\dfrac{2}{r}\dfrac{\partial R}{\partial r}\right)+V_{eff}\,R = E\,R \longleftarrow \quad \ldots(1)
\end{cases}
$$

消す

ただし

$$\hat{\Lambda}^2 \equiv \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$V_{eff} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

3.1. 水素(様)原子のSchrödinger方程式

- 角度成分 Yについて
  - 変数分離

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

  - Φについて

単振動の運動方程式

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+m^2\Phi=0 \quad \ldots(2)$$

問3-3:この式を導出せよ

先述のλと同様、定数

$$\Longrightarrow \Phi(\phi)=A\mathrm{e}^{im\phi}$$

波動関数は一価関数: $\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi)$

$$\Longrightarrow \mathrm{e}^{i2\pi m}=1$$

$\therefore\ m=0,\pm1,\pm2,\ldots$:磁気量子数

3.1. 水素(様)原子のSchrödinger方程式

- 角度成分 Yについて
  - Θについて

$\cos\theta = x$ とおくと、

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2}-2x\frac{d\Theta}{dx}+\left(l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta=0 \quad \ldots(3)$$

Legendre(ルジャンドル)方程式 ⇒ この解はLegendreの陪多項式と呼ばれる

  - Θが有限な解を持つためには

$$
\begin{cases}
l=0,1,2,\ldots:\text{方位量子数} \\
m=l,l-1,l-2,\ldots,-l \quad (2l+1\text{個})
\end{cases}
$$

…量子化されるのはθの周期的境界条件のため

である必要がある

3.1. 水素(様)原子のSchrödinger方程式

- 角度成分 Yについて、まとめ
  - 変数分離

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

$$\Longrightarrow Y_{l,m}(\theta,\phi)=\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

のように、l,mで規定される

球面調和関数
(Spherical harmonics)

問3-4: (1), (2), (3)からm, lを消去すると、(0)が得られることを示せ。

3.1. 水素(様)原子のSchrödinger方程式

- 球面調和関数

$Y_{0,0}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$Y_{2,\pm2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{\pm i2\varphi}$
$Y_{1,0}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$Y_{3,0}=\sqrt{\dfrac{7}{16\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
$Y_{1,\pm1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\,\mathrm{e}^{\pm i\varphi}$	$Y_{3,\pm1}=\sqrt{\dfrac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\,\mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
$Y_{2,0}=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$Y_{3,\pm2}=\sqrt{\dfrac{105}{32\pi}}\cos\theta\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{\pm i2\varphi}$
$Y_{2,\pm1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{e}^{\pm i\varphi}$	$Y_{3,\pm3}=\sqrt{\dfrac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\,\mathrm{e}^{\pm i3\varphi}$

3.1. 水素(様)原子のSchrödinger方程式

- 球面調和関数とs,p,d,f関数

	l	m	定義式	具体形
s	0	0	$Y_{0,0}$	$\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$
p_x	1	±1	$Y_{1,1}^{+}$	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{3}{\pi}}\dfrac{x}{r}$
p_y	1	±1	$Y_{1,1}^{-}$	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{3}{\pi}}\dfrac{y}{r}$
p_z	1	0	$Y_{1,0}$	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{3}{\pi}}\dfrac{z}{r}$
d_{xy}	2	±2	$Y_{2,2}^{-}$	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{15}{\pi}}\dfrac{xy}{r^2}$
d_{yz}	2	±1	$Y_{2,1}^{-}$	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{15}{\pi}}\dfrac{yz}{r^2}$
d_{zx}	2	±1	$Y_{2,1}^{+}$	$\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{15}{\pi}}\dfrac{zx}{r^2}$
$\mathrm{d}_{x^2-y^2}$	2	±2	$Y_{2,2}^{+}$	$\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{15}{\pi}}\dfrac{1}{r^2}(x^2-y^2)$
d_{z^2}	2	0	$Y_{2,0}$	$\dfrac{1}{4}\sqrt{\dfrac{5}{\pi}}\dfrac{1}{r^2}(3z^2-r^2)$

$$\mathrm{f}_{z(x^2-y^2)}=\sqrt{\frac{105}{16\pi}}\frac{z}{r^3}(x^2-y^2)$$

$$\mathrm{f}_{xyz}=\sqrt{\frac{105}{4\pi}}\frac{1}{r^3}xyz$$

$$\mathrm{f}_{y(3x^2-y^2)}=\sqrt{\frac{35}{32\pi}}\frac{y}{r^3}(3x^2-y^2)$$

$$\mathrm{f}_{x(3y^2-x^2)}=\sqrt{\frac{35}{32\pi}}\frac{x}{r^3}(3y^2-x^2)$$

$$\mathrm{f}_{z(5z^2-3r^2)}=\sqrt{\frac{7}{16\pi}}\frac{z}{r^3}(5z^2-3r^2)$$

$$\mathrm{f}_{x(5z^2-r^2)}=\sqrt{\frac{21}{32\pi}}\frac{x}{r^3}(5z^2-r^2)$$

$$\mathrm{f}_{y(5z^2-r^2)}=\sqrt{\frac{21}{32\pi}}\frac{y}{r^3}(5z^2-r^2)$$

注: $Y_{l,m}^{\pm}=(Y_{l,m}+Y_{l,-m})/\sqrt{2}$ →実関数

$\sin\theta\cos\phi=\dfrac{x}{r}$ など