角運動量の定義

量子力学 $l = -i\hbar r \times \nabla$

古典力学 $l = r \times p \quad p = -i\hbar\nabla$ に代入

$$l = -i\hbar \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$l_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$l_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

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

角運動量の種類
軌道、スピン、一般化された

l, s, j

球面調和関数Y_{lm}の固有関数としての性質

$$l_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m}, \quad l^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar Y_{l,m},$$

昇降演算子の性質

$$l_\pm = l_x \pm i l_y, \quad s_\pm = s_x \pm i s_y$$

$$l_\pm Y_{l,m} = \hbar\sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}\, Y_{l,m\pm1}$$

$$s_+\sigma(\alpha) = 0, \quad s_-\sigma(\beta) = \sigma(\alpha)$$

$$s_+\sigma(\beta) = \sigma(\alpha), \quad s_-\sigma(\beta) = 0$$

球面調和関数の規格直交性

$$\langle Y_{l,m} | Y_{l',m'} \rangle = \delta_{l,l'}\delta_{m,m'}$$

スピン軌道の規格直交性

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

角運動量の合成

$$L = \sum l, \quad S = \sum s$$

LS結合

$$J = L + S \; or \sum j$$

JJ結合

角運動量の交換関係

交換子 $[a,b] = ab - ba$

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z, \quad [l_y, l_z] = i\hbar l_x, \quad [l_z, l_x] = i\hbar l_y$$

$$[l_x, l^2] = [l_y, l^2] = [l_z, l^2] = 0$$

スピン角運動量の交換関係

$$[s_x, s_y] = i\hbar s_z, \quad [s_y, s_z] = i\hbar s_x, \quad [s_z, s_x] = i\hbar s_y$$

$$[s_x, s^2] = [s_y, s^2] = [s_z, s^2] = 0$$

スピン軌道の固有関数としての性質

$$s_z\sigma(\alpha) = \frac{\hbar}{2}\sigma(\alpha), \quad s_z\sigma(\beta) = -\frac{\hbar}{2}\sigma(\beta),$$

$$s^2\sigma(\alpha) = \frac{3\hbar^2}{4}\sigma(\alpha), \quad s^2\sigma(\beta) = \frac{3\hbar^2}{4}\sigma(\beta)$$

原子単位（atomic units）の導入

$$x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\phi = E\phi \qquad \left[-\frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda r'}\right]\phi' = E\phi'$$

Hartree（627.51 kcal•mol⁻¹） ボーア半径（0.529 Å）

$$\frac{\hbar^2}{m\lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\lambda} = E_a, \quad \lambda = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = a_0 \quad E_a\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r'}\right]\phi' = E\phi'$$

$$E' = E / E_a$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r'}\right]\phi' = E'\phi'$$

原子単位の特徴

$$m = e = \hbar = 4\pi\varepsilon_0 = 1$$

$$H_{so}=\sum \xi_j L_j S_j$$

Z*の４乗に比例 （r⁻¹とZ*が比例することに注意）

$$\xi_j=-\frac{e}{2m^2c^2}\frac{1}{r_j}\frac{\partial U(r_j)}{\partial r_j} \qquad U(r)=-\frac{Z^*e}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

角運動量の保存

$$l\bullet s=l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z=\frac{1}{2}\left(l_+s_-+l_-s_+\right)+l_zs_z$$

$$H'=H_0+H_{so}$$

H_{so}を補正項として考える

$$\left\langle \varphi_{spin=s}\middle|H_0\middle|\varphi_{spin=s'}\right\rangle=\delta_{s=s'}$$

$$\left\langle \varphi_{spin=s}\middle|H_{so}\middle|\varphi_{spin=s'}\right\rangle\neq 0(s=s'\pm 1)$$

行列を簡略化した表記

$$H'={}^t\left\langle \varphi_s,\varphi_t,\varphi_q\middle|H'\middle|\varphi_s,\varphi_t,\varphi_q\right\rangle,\quad \varphi_s=\left(\varphi_{s0},\varphi_{s1},\varphi_{s2},,,,\varphi_{sn}\right),\varphi_t=\left(\varphi_{t0},\varphi_{t1},\varphi_{t2},,,,\varphi_{tn}\right)$$

H'行列を対角化

$$H''={}^t\left\langle \varphi'_s,\varphi'_t,\varphi'_q\middle|H''\middle|\varphi'_s,\varphi'_t,\varphi'_q\right\rangle$$

$$H''=\begin{pmatrix}\langle\varphi'_s|H''|\varphi'_s\rangle & \langle\varphi'_s|H''|\varphi'_t\rangle & \langle\varphi'_s|H''|\varphi'_q\rangle\\ \langle\varphi'_t|H''|\varphi'_s\rangle & \langle\varphi'_t|H''|\varphi'_t\rangle & \langle\varphi'_t|H''|\varphi'_q\rangle\\ \langle\varphi'_q|H''|\varphi'_s\rangle & \langle\varphi'_q|H''|\varphi'_t\rangle & \langle\varphi'_q|H''|\varphi'_q\rangle\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E''_{ss} & 0 & 0\\ 0 & E''_{tt} & 0\\ 0 & 0 & E''_{qq}\end{pmatrix}$$

$$\varphi'_s=\left(\varphi'_{s0},\varphi'_{s1},\varphi'_{s2},,,,\varphi'_{sn}\right)$$

その結果、多重度の波動関数が混入

$$\varphi'_{s0}=\varphi_{s0}+c_1\varphi_{t0}$$

EとHと波動関数の関係を行列で表すと

$$H_0=\begin{pmatrix}\langle\varphi_s|H_0|\varphi_s\rangle & 0 & 0\\ 0 & \langle\varphi_t|H_0|\varphi_t\rangle & 0\\ 0 & 0 & \langle\varphi_q|H|\varphi_q\rangle\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_s & 0 & 0\\ 0 & E_t & 0\\ 0 & 0 & E_q\end{pmatrix}$$

各多重度の波動関数とエネルギー（基底状態１、励起状態２、３、、、など）の関係

$$E_{i=s,t,q}=\begin{pmatrix}\langle\varphi_{i,1}|H_0|\varphi_{i,1}\rangle & 0 & 0\\ 0 & \langle\varphi_{i,2}|H_0|\varphi_{i,2}\rangle & 0\\ 0 & 0 & \langle\varphi_{i,3}|H|\varphi_{i,3}\rangle\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_1 & 0 & 0\\ 0 & E_2 & 0\\ 0 & 0 & E_3\end{pmatrix}$$

H_{so}を考慮した場合の関係式

$$H'=\begin{pmatrix}\langle\varphi_s|H'|\varphi_s\rangle & \langle\varphi_s|H'|\varphi_t\rangle & \langle\varphi_s|H'|\varphi_q\rangle\\ \langle\varphi_t|H'|\varphi_s\rangle & \langle\varphi_t|H'|\varphi_t\rangle & \langle\varphi_t|H'|\varphi_q\rangle\\ \langle\varphi_q|H'|\varphi_s\rangle & \langle\varphi_q|H'|\varphi_t\rangle & \langle\varphi_q|H'|\varphi_q\rangle\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E'_{ss} & E'_{st} & E'_{sq}\\ E'_{tq} & E'_{tt} & E'_{tq}\\ E'_{qs} & E'_{qt} & E'_{q}\end{pmatrix}$$

有機分子の系間交差

規則１　PxとPyの軌道エネルギーは近くなければいけない。

規則２　有機物においてスピン軌道相互が大きくなるのは
PxとPy遷移が関係している場合であり、このとき異なるスピン
状態遷移が起きる。同時に軌道運動量が変化する。
　　トータルの角運動量の保存

規則３　有機物において関与する電子の１つを加速させるように
重原子にこれらが近づくと異なるスピン遷移にたいして有効に働く。
これは重原子が軌道運動により強い磁気モーメントを与えるためである。
重原子効果