

第一回目の演習問題の略解

略解1-1 s軌道の電子の波動関数を求める。

シュレディンガーの波動方程式に波動関数 $\Psi(r) = A \exp(cr)$ を代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ Ac^2 \exp(cr) + \frac{2}{r} Ac \exp(cr) \right\} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A \exp(cr) = EA \exp(cr) \quad (1)$$

(1) 式を整理すると

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} c^2 + E \right\} + \left\{ \frac{\hbar^2}{m} c + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} \frac{1}{r} = 0 \quad (2)$$

任意の r で成り立つためには、(2) 式の二つの括弧 $\{\}$ 内がそれぞれ0になる。したがって、ボーア半径 $a_0 = -\frac{1}{c} = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$ となる。略解1-2 エネルギー E の計算。(2) 式の一つ目の括弧 $\{\}$ = 0 に c の値を代入すると、

$$E = -\frac{\hbar^2 c^2}{2m} = \frac{-m e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$$

となる。

この値は、古典論の定常軌道の条件(教科書 P18)の全エネルギーと等しい

略解1-3 1s 軌道の波動関数の規格化 (板書します)

【質問】

・体積積分 $\int |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 dv$ の積分範囲は？・ $\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr$ が $\int |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 4\pi r^2 dr$ となる訳？

2-3 シュレディンガーの波動方程式の一般解の導出(変数分離)

極座標を用いたシュレディンガーの波動方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(r, \theta, \phi) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, \theta, \phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Psi(r, \theta, \phi) \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Psi(r, \theta, \phi) \right) + V(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

となる。

ここで波動関数を $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ とおき、波動方程式に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} R(r) \right) \Theta(\theta) \Phi(\phi) - \frac{\hbar^2 R(r)}{2mr^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right) + V(r) R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = E R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

上式の両辺に $-\frac{2mr^2}{\hbar^2 R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)}$ をかけて整理すると、

$$\frac{r^2}{R(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{2r}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = -\frac{1}{\Theta(\theta)\Phi(\phi)} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right)$$

となる。

・ r と θ, ϕ の変数分離

左辺は r のみの関数、右辺は θ, ϕ のみの関数に分離されたので、両辺を α とおくと、

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

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right) = \alpha \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (2)$$

となる。

・ θ と ϕ の変数分離

(2) 式に $\frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}$ をかけて整理すると、

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right) + \alpha \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) \quad (3)$$

(3) 式の左辺は θ のみの関数、右辺は ϕ のみの関数に分離されたので、両辺を m^2 とおくと、

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right) + \alpha \sin^2 \theta = m^2 \quad (4)$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) = m^2 \Phi(\phi) \quad (5)$$

2-3 シュレディンガーの波動方程式の一般解の導出(変数分離)続き

・ $\Phi_m(\phi)$ を解く

(5) 式の微分方程式の一般解は、 $\Phi(\phi) = c_1 \exp(im\phi) + c_2 \exp(-im\phi)$ である。

周期的境界条件から、波動関数は $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ となるためには、

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

となる。また、任意の ϕ における電子の存在確率が等しくなるには、 $c_1 = 0$ または $c_2 = 0$ となる。

したがって、

$$\Phi(\phi) = c \exp(im\phi) \quad \text{ただし、} m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6)$$

・ $\Theta_{lm}(\theta)$ を解く

次に、(4) 式において、 $\alpha = l(l+1)$ とおくと、

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \Theta(\theta) \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta(\theta) = 0 \quad (7)$$

となる。(7) 式の解は l が 0 または正の整数で、 $|m| \leq l$ の時だけ存在し、

$$\Theta_{lm}(\theta) = C P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

である。ただし、 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ は Legendre (ルジャンドル) の陪多項式で、

$$\text{例えば } m = 0 \text{ のときには、} P_l^{[0]}(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{(d \cos\theta)^l} (\cos^2\theta - 1)^l \quad \text{ただし、} l = 0, 1, 2, \dots \text{ となる。}$$

・ $R_{nl}(r)$ を解く

次に(1) 式に $\alpha = l(l+1)$ を代入して整理すると、

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} R(r) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (8)$$

となる。この式はポテンシャルエネルギー $V(r)$ がクーロンポテンシャル ($V(r) \propto -\frac{1}{r}$) のときだけ解があるが、その他の場合には正確な解が無いことが知られている。

ここで、エネルギー E を $E = -\frac{Z^2 m e^4}{2 \hbar^2 n^2}$ 、 $V(r)$ を $V(r) = \frac{Z e^2}{r}$ とおくと、(8) 式は Laguerre (ラゲール) の陪多項式となり、

例えば、

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r\right) \text{ となる。}$$

演習問題

2-1. 水素原子において主量子数 n が1の場合の水素原子の電子のエネルギーは、演習1-2で求めたように、 $E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$ となる(ただし、 a_0 はボーア半径)。一方、無限大の距離にあるプラスとマイナスの単位電荷 e を距離 a_0 まで近づけた際のエネルギーは、電荷間に働くちからをあらわすクーロンの法則 $F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ から求めることができる。これらの二つのエネルギーの関係を説明せよ。

2-2-水素原子の1s軌道 $\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ における電子分布について次の問に答えよ。

2-2-1 $A = \frac{\int_0^\infty \Psi_0^* r \Psi_0 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \Psi_0^* \Psi_0 4\pi r^2 dr}$ の物理的な意味を説明せよ。

2-2-2 問1-1における A の値を計算せよ(計算過程も記すこと)。

2-3. ある2p軌道の波動関数の角度依存部分は $\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) = \sin\theta\cos\phi$ で与えられる。次の問に答えよ。

2-3-1 角運動量の二乗の演算子 $\hat{\mathbf{I}}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right\}$ を用いて、角運動量の二

乗の固有値($\hat{\mathbf{I}}^2 \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$)を計算し、方位量子数 l の値を求めよ。

・ヒント $\hat{\mathbf{I}}^2 \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) = l(l+1)\hbar^2 \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$ が成り立つので、左辺を計算して係数を求めよ。

2-3-2 角運動量の z 成分の二乗の演算子 $l_z^2 (= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\phi^2})$ の期待値

$$\frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Psi^*(r, \theta, \phi) l_z^2 \Psi(r, \theta, \phi) (r^2 \sin\theta) d\theta d\phi dr}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Psi^*(r, \theta, \phi) \Psi(r, \theta, \phi) (r^2 \sin\theta) d\theta d\phi dr}$$

を求めよ。

ただし、波動関数は、 $\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi) = R_{n,l}(r) \sin\theta \cos\phi$ とする。