

演習問題2の略解

問題2-1 水素原子の電子のエネルギーとポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの関係

略解 1s軌道において電子の存在確率が最大となる動径はボーア半径と等しい。したがって、電子を無限大の位置からボーア半径まで近づけた際のエネルギーは、水素原子の電子のポテンシャルエネルギーの平均値と等しくなると考えることができる。

このポテンシャルエネルギーは安定する方向であるので符号は負であり、値は、

$$U = -\int_{-\infty}^{a_0} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \text{となる。}$$

一方、水素原子の電子の全エネルギーは、 $E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$ であるため、電子の全エネルギーは、

ポテンシャルエネルギーの半分になる。

※ポイント 全エネルギーは、運動エネルギーKとポテンシャルエネルギーUの和($E_1 = K + U$)であるので、

運動エネルギーの平均値は符号が正で、 $K = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}$ となる。

問題2-2 水素原子の波動関数の縮退

略解 方位量子数lはnに対してn個($l=0,1,\dots,n-1$)、磁気量子数mはlに対して $2l+1$ 個($m=-l,-l+1,\dots,0,l-1,l$)となる。水素原子の場合、主量子数nが等しければエネルギーが等しくなるので縮退数は、

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \sum_{i=1}^n (2i-1) = n^2 \text{ 個}$$

となる。

(n,l,m) のセットは、	(3,0,0)	s軌道(1つ)
	(3,1,-1), (3,1,0), (3,1,1)	p軌道(3つ)
	(3,2,-2), (3,2,-1), (3,2,0), (3,2,1), (3,2,2)	d軌道(5つ)

合計9つ。9重に縮退している。

※ポイント エネルギーの縮退数とは、全エネルギーが同じになる波動関数の個数を指す。

問題2-3 角運動量の二乗の期待値とz成分の二乗の期待値

略解 2-3-1

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}^2 \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \sin \theta \cos \phi \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cos \theta \cos \phi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} (-\sin \theta \cos \phi) \right\} \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} (\cos 2\theta \cos \phi) + \frac{1}{\sin \theta} (-\cos \phi) \right\} \\ &= 2\hbar^2 \sin \theta \cos \phi = l(l+1)\hbar^2 \sin \theta \cos \phi = 2\hbar^2 \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) \end{aligned}$$

したがって、波動関数 $\Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) = \sin \theta \cos \phi$ は、角運動量の二乗の演算子 $\hat{\mathbf{I}}^2$ の固有関数であり、固有値は $2\hbar^2$ 、方位量子数lは1(すなわちp軌道)となる。

略解 2-3-2

$$l_z^2 \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \sin \theta \cos \phi = \hbar^2 \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

したがって、 $\Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) = \sin \theta \cos \phi$ は、演算子 $l_z^2 (= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \phi^2})$ の固有関数であり、固有値は、 $\hbar^2$ 。

固有値と期待値は等しいので、

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

※ポイント 極座標表示における全空間の積分は、 $\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [\text{積分対象}] r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$ 、微小体積素片は $(r \sin \theta d\theta) \times r d\phi \times dr$ とあらわされる。

※ポイント 固有値とは、演算子に波動関数を作用させた際に、定数(スカラー) × 波動関数とかけられる場合、定数が固有値となる。

※演算子の固有値は、期待値と等しい。

演算子を $\hat{A}$ 、固有値を a とすると、 $\hat{A}\Psi = a\Psi$ となる。

また、期待値は、 $\frac{\int \Psi^* \hat{A}\Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} = a$ となる。

※ポイント

- ・2p軌道の角運動量の二乗の期待値はいずれも $2\hbar^2$ 。
- ・2p軌道は、x軸対称、y軸対称、z軸対称の3つの軌道がそれぞれ存在し、磁気量子数 m_l は、それぞれ、1、-1、0。
- ・2p軌道の角運動量のz成分の二乗の期待値は、x軸対称、y軸対称の軌道がいずれも $\hbar^2$ 、z軸対称の軌道が 0 となる。
- ・角度依存部分が $\Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) = \sin \theta \cos \phi$ という波動関数であらわされる軌道の量子数は、z成分の角運動量が $\hbar^2$ であることから、 $(n,l,m)=(2,1,1)$ である(2p軌道でx軸に関して軸対称)。

演習問題3

物理定数 プランク定数 $h=6.626 \times 10^{-34}[\text{J}\cdot\text{s}]$ 、光速 $c=2.998 \times 10^8[\text{m/s}]$ 、
電気素量 $e=1.602 \times 10^{-19}[\text{C}]$

3-1. ナトリウムランプは高速道路のトンネルなどに用いられるオレンジ色のランプである。この輝線スペクトルには、同一軌道でスピンの異なることに起因して、589. 592nmと588. 995nmの二つの波長が観察される。この波長の差がスピンの起因したエネルギー差であるとする、そのエネルギー差は何eVとなるかを求めよ。

3-2. 単電子原子のエネルギーは主量子数 n のみに依存し、スピンを考慮すると、波動関数は $2n^2$ に縮退している。ところが、多電子原子では主量子数 n が同じ場合でも波動関数のエネルギー準位は分裂し、縮退数が小さくなる。この理由を説明せよ

3-3. 多電子原子について次の問に答えよ。

3-3-1 多電子原子(原子番号 Z)、最外核(主量子数 n)にある電子のエネルギー $E_n(Z)$ を、主量子数 n 、原子番号 Z 、水素原子の電子のエネルギー $E_1(1)$ (水素原子の主量子数 n は1)を用いてあらわせ。

ただし、ここでは次の3つの事項を仮定する。

A: 遮へい効果は無い ($V_Z(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$)、

B: 電子が存在する確率が最大となる動径は主量子数の二乗 n^2 に比例、原子番号に反比例する

($r_{p_{\max}} = \frac{n^2}{Z} a_0$)、

C: 電子の全エネルギー $E_n(Z)$ は、ポテンシャルエネルギーと比例関係にある ($E_n(Z) \propto V_Z(r_{p_{\max}})$)。

3-3-2 第1イオン化エネルギー $E_{\text{ion}}(Z)$ は、多電子原子(原子番号 Z) の最外核に存在する電子を真空に取り出すのに必要なエネルギーである。

最外核にある電子からみた実効的な核の陽子数を有効核電荷 $Z_{\text{eff}}(Z)$ とするとき、 $Z_{\text{eff}}(Z)$ を $E_{\text{ion}}(Z)$ 、主量子数 n 、水素原子の電子のエネルギー $E_1(1)$ を用いてあらわせ。

ただし、水素原子の有効核電荷 $Z_{\text{eff}}(1)$ は1であると仮定する。

3-3-3 水素 H よりもヘリウム He の方が、第一イオン化エネルギーが大きくなる理由を説明せよ。

3-3-4 He よりもリチウム Li の方が、第一イオン化エネルギーが小さくなる理由を説明せよ。

