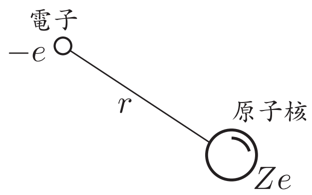
科　目　名	学年	番号	学　籍　番　号	氏　　　名
量子力学 I　第 9 回	2			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。　　**授業時間外の学習時間：＿＿時間＿＿分**

[1] 「詳解　量子化学の基礎」の 9 章の 9.1 節〜9.4 節（95 頁〜101 頁）を読みなさい。

[2] 原子核に $Ze(Z = 1, 2, 3, \cdots)$ の正電荷を持ち，電子が 1 個だけの原子を $\boxed{\quad\text{(a)}\quad}$ と総称する。Z と e はそれぞれ，正電荷（陽子）の数と $\boxed{\quad\text{(b)}\quad}$ を表す。陽子の数は $\boxed{\quad\text{(c)}\quad}$ に等しいから，$Z = 1$ であれば水素原子を表し，$Z = 2, 3$ ではそれぞれ He^{+} と Li^{2+} を表す。



[3] 原子中の電子は，核からの Coulomb 引力を感じながら運動する。核を原点におけば，電子は原点からの距離にだけ依存するポテンシャル $U(r)$ を感じながら運動することになる。このように，電子に働く力が原点からの距離だけに依存する場を $\boxed{\quad\text{(d)}\quad}$ といい，これを取り扱うのには極座標が便利である。そこで，極座標系で Schrödinger 方程式を書き下すと，次のようになる（直交座標からの書き換えは省略)。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2}\right]+U(r)\Psi \quad = \quad E\Psi \tag{1}$$

とりあえず，ポテンシャルエネルギー項はあらわな形では示さず，$U(r)$ という具合に核からの距離のみに依存する，すなわち r だけが変数として入っていることだけを示すにとどめ，議論を進めよう。

[4] 波動関数 Ψ が r だけを変数とする関数 $R(r)$，θ だけを変数とする関数 $\Theta(\theta)$，ϕ だけを変数とする関数 $\Phi(\phi)$ の積で表される，すなわち，$\boxed{\quad\text{(e)}\quad}$ できると仮定する。

$$\Psi \quad = \quad \boxed{\quad\text{(f)}\quad} \tag{2}$$

(2) 式を (1) 式に代入し，整理すると次式を得る。導出は問題 [8] とした。

$$\underbrace{\left[\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)\right]}_{[\ \theta, r\ ]}+\underbrace{\left[\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)\right]}_{[\ \theta\ ]}+\underbrace{\left[\frac{2m_{\mathrm{e}}r^2\sin^2\theta}{\hbar^2}\{E-U(r)\}\right]}_{[\ r, \theta\ ]}=-\underbrace{\left[\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}\right]}_{[\ \phi\ ]} \tag{3}$$

（もう何度も説明して来たが,）右辺に注目すると，ϕ だけを変数として含む関数 $\Phi(\phi)$ を ϕ で 2 回微分して，その結果を自分自身 $-\Phi$ で除しているが，ϕ だけを変数として含む関数 $\Phi(\phi)$ に対し，いかなる操作をしようとも，その結果が変数 θ や r を含むわけがない。左辺は右辺に比べてずっと複雑だが，θ だけを変数として含む関数 $\Theta(\theta)$ や r だけを変数として含む関数 $R(r)$ にいかなる操作をしようともその結果が変数 ϕ を含むわけがない。これらが等号で結ばれるような状況が成り立つのは，左辺も右辺も定数である場合だけである。しかも，右辺 = 定数とおいた微分方程式はすでに解いたことのある形をしている。では，ここから片づけよう。

[5] 定数を m^2 とおく。

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = m^2$$

$$\xrightarrow{\text{これを解くと}} \quad \Phi(\phi) = \boxed{\quad (\mathrm{g}) \quad} \qquad \text{ただし}, m = 0, \pm1, \pm2, \cdots \tag{4}$$

ここで，$-\dfrac{1}{\Phi}\dfrac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = m^2$ を (3) 式に代入して Schrödinger 方程式を再度整理し直す。

$$\left[\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)\right] + \left[\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)\right] + \left[-m^2\right] + \left[\frac{2m_\mathrm{e}r^2\sin^2\theta}{\hbar^2}\{E - U(r)\}\right] = 0$$

$$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2} = m^2 \text{を代入した}$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right) - m^2 = -\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2m_\mathrm{e}r^2\sin^2\theta}{\hbar^2}\{E - U(r)\} \qquad \text{整理した}$$

$$\underbrace{\boxed{\qquad (\mathrm{h}) \qquad}}_{[\,\theta\,]} = \underbrace{-\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\{E - U(r)\}}_{[\,r\,]} \qquad \sin^2\theta\text{で両辺を割った} \tag{5}$$

左辺が θ だけ，右辺が r だけを含む形になった。繰り返しになるが，これがあらゆる θ と r に対して成り立つためには左辺，右辺が定数でなくてはならない。ここでは左辺から片づけよう。

[6] 定数を $-\ell(\ell+1)$ とおくと，(5) 式の左辺は次のように表される。

$$\boxed{\quad (\mathrm{h})\ \text{再出} \quad} = -\ell(\ell+1) \tag{6}$$

$\boxed{\quad (\mathrm{i}) \quad}$ の陪多項式がこの微分方程式の解である。

$$\Theta_{\ell,m}(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\sin^{|m|}\theta\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{|m|}}P_\ell(\cos\theta) \tag{7}$$

$$\text{ただし}, P_\ell(\cos\theta) = \frac{1}{2^\ell\ell!}\frac{\mathrm{d}^\ell}{(\mathrm{d}\cos\theta)^\ell}\left(\cos^2\theta - 1\right)^\ell \tag{8}$$

$$m = 0, \pm1, \pm2, \ldots \pm\ell \tag{9}$$

[7] $\Theta(\theta)$ を求めるときに，左辺 $= -\ell(\ell+1)$ とおいたので，右辺も $-\ell(\ell+1)$ に等しいとおく。

$$-\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\{E - U(r)\} = -\ell(\ell+1) \tag{10}$$

最後に残った $R(r)$ は，$U(r)$ の具体的な形が与えられなければ得ることができない。水素類似原子において，電子は核からの電気的な引力でつなぎ止められているから，$U(r)$ は $\boxed{\quad (\mathrm{j}) \quad}$ ポテンシャルを考えればよい。

$$U(r) = \boxed{\quad (\mathrm{k}) \quad} \tag{11}$$

ここで，ϵ_0 は $\boxed{\quad (\ell) \quad}$ を表す。(11) 式を (10) 式に代入すると，次のようになる。

$$-\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r}\right) = -\ell(\ell+1) \tag{12}$$

この微分方程式は,

$$E_n \quad = \quad -\frac{Z^2 m_\mathrm{e} e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \tag{13}$$

とおいたときにだけ有意な解を持つことが知られており，解は次のように表される。

$$R_{n,\ell}(\rho) \quad = \quad -\sqrt{\frac{4(n-\ell-1)!}{n^4\left[(n+\ell)!\right]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^\ell e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \tag{14}$$

$$\text{ただし},\rho = \frac{2Z}{na_0}r, \qquad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mathrm{e}e^2} \tag{15}$$

$$n = 1, 2, 3, \cdots, \qquad \ell = 0, 1, 2, \cdots n-1 \tag{16}$$

ここで，$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ は $\boxed{\quad\text{(m)}\quad}$ の陪多項式とよばれる特殊関数で，次式で表される。

$$L_\alpha^\beta(\rho) \quad = \quad \frac{\mathrm{d}^\beta}{\mathrm{d}\rho^\beta} L_\alpha(\rho) \qquad \text{ただし}, \ L_\alpha(\rho) = e^\rho \frac{\mathrm{d}^\alpha}{\mathrm{d}\rho^\alpha}\left(\rho^\alpha e^{-\rho}\right) \tag{17}$$

[8] ここまでで，水素類似原子の波動関数 Ψ とエネルギー E が次のように求まった。

$$\begin{aligned}\Psi_n \quad = \quad & \underbrace{-\sqrt{\frac{4(n-\ell-1)!}{n^4\left[(n+\ell)!\right]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^\ell e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)}_{R_{n,\ell}(\rho)} \\ & \times \underbrace{\sqrt{\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\sin^{|m|}\theta \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{(\mathrm{d}\cos\theta)^{|m|}} P_\ell(\cos\theta)}_{\Theta_{\ell,m}(\theta)} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}}_{\Phi_m(\phi)}\end{aligned} \tag{18}$$

$$E_n \quad = \quad -\frac{Z^2 m_\mathrm{e} e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \qquad \text{もしくは} \qquad E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \tag{19}$$

$$\text{ただし}, \begin{cases} n = 1, 2, 3, \cdots \\ \ell = 0, 1, 2, \cdots, n-1 \\ m = -\ell, -\ell+1, \cdots, \ell-1, \ell \end{cases} \tag{20}$$

ここで a_0 は,

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_\mathrm{e} e^2} \tag{21}$$

で定義され， $\boxed{\quad\text{(n)}\quad}$ とよばれる。数値的には $a_0 = 0.0529$ nm である。 ここまででは $\boxed{\quad\text{(o)}\quad}$ $\hbar$ を用いてきたが，ここでは h を用いた。

[9] $\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ を (1) 式に代入し，整理すると (3) 式を得ることを示せ。

[10] 次に示した関数に $n=2, \ell=1$ を代入し，$R_{1,2}(r)$ の具体的な表式を得なさい。

$$R_{n,\ell}(\rho) = -\sqrt{\frac{4(n-\ell-1)!}{n^4\left[(n+\ell)!\right]^3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^{\ell}e^{-\frac{\rho}{2}}L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

$$\text{ただし},\rho=\frac{2Z}{na_0}r, \quad a_0=\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_{\mathrm{e}}e^2}\text{であり}, n=1,2,3,\cdots, \quad \ell=0,1,2,\cdots n-1$$

ここで，$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ は $\boxed{\text{(m) 再出}}$ の陪多項式とよばれる特殊関数で，次式で表される。

$$L_{\alpha}^{\beta}(\rho) = \frac{\mathrm{d}^{\beta}}{\mathrm{d}\rho^{\beta}}L_{\alpha}(\rho) \qquad \text{ただし}, L_{\alpha}(\rho)=e^{\rho}\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}\rho^{\alpha}}\left(\rho^{\alpha}e^{-\rho}\right)$$

解答

---

[1] なし

[2] (a)：水素類似原子（水素様原子） (b)：電気素量（単位電荷） (c)：原子番号

[3] (d)：中心力場

[4] (e)：変数分離 (f)：$R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$

[5]　(g)：$\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$　(h)：$\dfrac{1}{\Theta\sin\theta}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)-\dfrac{m^2}{\sin^2\theta}$

[6]　(i)：Legendre（ルジャンドル）

[7]　(j)：Coulomb（クーロン）　(k)：$-\dfrac{1}{4\pi\epsilon_0}\dfrac{Ze^2}{r}$　(ℓ)：真空の誘電率　(m)：Laguerre（ラゲール）

[8]　(n)：Bohr（ボーア）半径　(o)：換算 Planck（プランク）定数

[9]　(1) 式に $\Psi = R\cdot\Theta\cdot\Phi$ を代入するところから始めよう。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial R\Theta\Phi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2 R\Theta\Phi}{\partial\phi^2}\right]+UR\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

Ψを $R\Theta\Phi$と書き換えた

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\Theta\Phi\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+R\Phi\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{R\Theta}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}\right]+(U-E)\,R\Theta\Phi = 0$$

微分に関係ない部分は前に出した

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}+\frac{2m_\mathrm{e}r^2\sin^2\theta}{\hbar^2}(E-U) = 0 \tag{22}$$

両辺に $-\dfrac{2m_\mathrm{e}r^2\sin^2\theta}{\hbar^2 R\Theta\Phi}$ をかけた

最後の式の左辺第 3 項を右辺に移項すれば (3) 式を得る。

[10]　まずは，ルートのついた大きな係数を計算すると，

$$-\sqrt{\frac{4\,(2-1-1)!}{2^4\,[(2+1)!]^3}} \quad = \quad -\sqrt{\frac{4\times 0!}{2^4\,[3!]^3}} = -\frac{1}{12\sqrt{6}}$$

を得る。Laguerre の陪多項式は，$L_{2+1}^{2\times1+1}(\rho) = L_3^3(\rho)$ であるから，まずは $= L_3(\rho)$ を計算する。これは，単調な微分をひたすら実行し，

$$\begin{aligned}L_3(\rho) &= e^\rho\frac{\mathrm{d}^3}{\mathrm{d}\rho^3}\left(\rho^3e^{-\rho}\right) = e^\rho\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}\left(3\rho^2e^{-\rho}-\rho^3e^{-\rho}\right) = e^\rho\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\left(6\rho e^{-\rho}-3\rho^2e^{-\rho}-3\rho^2e^{-\rho}+\rho^3e^{-\rho}\right)\\ &= e^\rho\left(6e^{-\rho}-6\rho e^{-\rho}-6\rho e^{-\rho}+3\rho^2e^{-\rho}-6\rho e^{-\rho}+3\rho^2e^{-\rho}+3\rho^2e^{-\rho}-\rho^3e^{-\rho}\right)\\ &= 6-18\rho+9\rho^2-\rho^3\end{aligned}$$

を得る。求めたい Laguerre の陪多項式は，$L_3^3(\rho) = \mathrm{d}^3L_3/\mathrm{d}\rho^3$ すなわち，L_3 を 3 回微分すれば得られる。3 回微分して残る項は，(当たり前だが）ρ の 3 次以上の項だけだから，ただちに $L_3^3(\rho) = \mathrm{d}^3L_3/\mathrm{d}\rho^3 = -6$ とわかる。以上より，

$$\begin{aligned}R_{2,1}(\rho) &= -\frac{1}{12\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Z}{2\times a_0}r\right)^1 e^{-(2Zr/2\times a_0)/2}\times(-6)\\ &= \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} re^{-(Zr/2a_0)}\end{aligned}$$

今日の講義でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

✎ **記述欄**