

I. 原点に固定された正電荷  $+Ze$  の周りを質量  $m_e$ 、負電荷  $-e$  の電子がポテンシャル  $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  の下で運動する定常状態は、固有関数

$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ 、エネルギー固有値  $\epsilon_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2 n^2}$  ( $n$  は自然数) で与えられる。動径部分に関して、規格化  $\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$  及び直交化

$\int_0^\infty R_{n'l'}^*(r)R_{nl}(r)r^2 dr = \delta_{n'n}$  を満たす形は  $R_{nl}(r) = C_{nl} \left(2 \frac{Z}{n a_0} r\right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} \cdot L_{n-l}^{2l+1} \left(2 \frac{Z}{n a_0} r\right)$  である。ここで、 $C_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}$ 、 $L_q^p(\rho) = \sum_{k=0}^{q-p} (-1)^k \frac{(q!)^2}{(q-p-k)!(p+k)!k!} \rho^k$

は Laguerre 陪関数であり、 $l$  は  $n$  より小さく零以上の整数である。角度部分の固有関数は球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  となる。

(1)  $R_{10}(r)$  の具体的な形を求めよ。

$\epsilon_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2 r n^2}$  ミスで分母に  $r$  が入っていました。申し訳ない。

$C_{10} = \left(\frac{2Z}{1 \cdot a_0}\right)^3 \frac{(1-0-1)!}{2 \cdot 1 \cdot (1+0)!^3} = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3$ 、 $L_{1+0}^{2 \cdot 0+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{1-1} (-1)^k \frac{(1!)^2}{(1-1-k)!(1+k)!k!} \rho^k = 1$  であるから  $R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(2 \frac{Z}{1 a_0} r\right)^0 2e^{-\frac{Zr}{1 a_0}} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$

(2)  $R_n(r) = 0$  となる動径位置や極値に注意して、 $R_{10}(r)$ 、 $R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2 a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2 a_0}}$ 、 $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2 a_0}}$  の概形を図示せよ。

$R_{10}(r)$  の特徴： $r = 0$  で零でない (原点でも電子の存在確率  $\neq 0$ )。単調減少であり (節なし)、無限遠で零に収束。

$R_{20}(r)$  の特徴： $r = 0$  で零でない (原点でも電子の存在確率  $\neq 0$ )。 $r$  増大で  $r = 2a_0/Z$  にて零となり (節 1 個)、その後極小を経て無限遠で零に収束。

$R_{21}(r)$  の特徴： $r = 0$  で零 (原点で電子の存在確率  $= 0$ )。 $r$  増大で  $r = 2a_0/Z$  にて極大となり、 $r$  軸を横切ることなく (節なし) 無限遠で零に収束。

(具体的な変化の様子については、授業中に配布した資料を参考にしてください)

(3) 電子の存在確率は  $|\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$  で表されるので、任意の位置での電荷密度は  $-e|\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$  と与えられる。原子の動径電荷密度を半径が  $r$  と  $r + dr$  の 2 つの球面で囲まれる球殻内に含まれる電荷を  $dr$  で割ったもので定義するとき、それは  $-e|R_{nl}(r)|^2 r^2$  となることを示せ。

半径が  $r$  と  $r + dr$  の 2 つの球面で囲まれる球殻内に含まれる電荷量は、

$\left[ \int -e|\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\phi \right] dr = \left[ -e|R_{nl}(r)|^2 r^2 \int |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi \right] dr = -e|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$  (注:  $\int |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$ )

題意より、これを  $dr$  で割ったものが原子の動径電荷密度なので、求める答えは  $-e|R_{nl}(r)|^2 r^2$  となる。

(4)  $R_{10}(r)$  及び  $R_{21}(r)$  に対して、動径電荷密度の絶対値が最大となる  $r$  を求めよ。

(3) より  $|R_{nl}(r)|^2 r^2$  が最大となる  $r$  を求めればよいことが分かる。

$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$  ゆえ、 $|R_{10}(r)|^2 r^2 = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot r^2$  に対して、 $\frac{d}{dr} \left( e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot r^2 \right) = -\frac{2Z}{a_0} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot r^2 + 2e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot r = 2 \left(1 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \cdot r$  となる。よって、 $R_{10}(r)$  の状態

では  $r = a_0/Z$  のとき動径電荷密度の絶対値が最大  $e \frac{4Z}{a_0} \exp(-2)$  となる。(注: 最大値を表す式の最初の文字は素電荷量  $e$  である。)

同様に  $|R_{21}(r)|^2 r^2 = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot r^2$  から、 $\frac{d}{dr} \left( e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot r^4 \right) = -\frac{Z}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot r^4 + 4e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot r^3 = \left(4 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot r^3$  となる。よって、 $R_{21}(r)$  の状態では  $r = 4a_0/Z$  のと

き動径電荷密度の絶対値が最大  $e \frac{32Z}{3a_0} \exp(-4)$  となる。

(5) 基底状態に対して、動径位置に対する期待値  $\langle r \rangle$  及び動径位置の逆数に対する期待値  $\langle r^{-1} \rangle$  を求めよ。

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \iiint \varphi_{100}^* r \varphi_{100} r^2 \sin \theta d\theta d\phi = \iiint |R_{10}|^2 |Y_0^0|^2 r^3 \sin \theta dr d\theta d\phi = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^3 dr = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4 \left(-\frac{a_0}{2Z} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right)' r^3 dr \\ &= \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4 \left(-\frac{a_0}{2Z} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right) r^3\right]_0^\infty - \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4 \left(-\frac{a_0}{2Z} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right) 3r^2 dr = 0 + \frac{3a_0}{2Z} \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr = \frac{3a_0}{2Z} \int |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{3a_0}{2Z} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \frac{1}{r} \rangle &= \iiint \varphi_{100}^* \frac{1}{r} \varphi_{100} r^2 \sin \theta d\theta d\phi = \iiint |R_{10}|^2 |Y_0^0|^2 r \sin \theta dr d\theta d\phi = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r dr = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \left(\frac{r^2}{2}\right)' dr \\ &= \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \frac{r^2}{2}\right]_0^\infty - \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4 \left(-\frac{2Z}{a_0} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right) \frac{r^2}{2} dr = 0 + \frac{Z}{a_0} \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr = \frac{Z}{a_0} \int |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{Z}{a_0} \end{aligned}$$

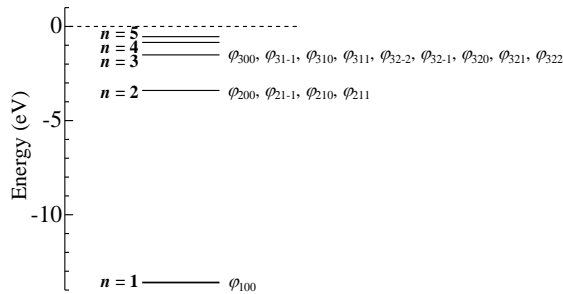
(6)  $\varphi_{200}(r, \theta, \phi)$  及び  $\varphi_{210}(r, \theta, \phi)$  において、その値が零となる位置 (節) を答えよ。

$\varphi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{20}(r)Y_0^0(\theta, \phi)$  である。 $R_{20}(r)$  は  $r = 2a_0/Z$  で零となり、一方で角度成分は  $Y_0^0(\theta, \phi) = (4\pi)^{-0.5}$  と定数である。よって、零となる位置 (節) は  $r = 2a_0/Z$  となる球面である。

$\varphi_{210}(r, \theta, \phi) = R_{21}(r)Y_1^0(\theta, \phi)$  である。 $R_{21}(r)$  は  $r = 0$  以外で零とならず、 $Y_1^0(\theta, \phi) = (3/4\pi)^{0.5} \cos \theta$  は  $xy$  面で零になる。よって、零となるのは  $xy$  面である。

ちなみに  $\varphi_{211}(r, \theta, \phi)$ 、 $\varphi_{21-1}(r, \theta, \phi)$  においては、この形のままで動径部分  $R_{21}(r)$  は  $r = 0$  以外で零とならず、また角度部分  $Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp(3/8\pi)^{0.5} \sin \theta e^{i(\pm 1)\phi}$  は  $z$  軸に沿った方位以外では零にならないので、節となる面は無いように見える。しかし、それら一次結合  $\varphi_{2p_x} = (-2^{-0.5} \varphi_{211} + 2^{-0.5} \varphi_{21-1})$ 、 $\varphi_{2p_y} = (2^{-0.5} i \varphi_{211} + 2^{-0.5} i \varphi_{21-1})$  を考えると、 $\varphi_{2p_x}$  では  $yz$  面が、 $\varphi_{2p_y}$  では  $zx$  面で値が零となる。すなわち、 $n = 2$  の第一励起状態である  $\varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}, \varphi_{2p_z} = \varphi_{210}$  では、値が零となる面 (節) が一つ存在する。基底状態  $n = 1$  の固有関数  $\varphi_{100}(r, \theta, \phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \phi)$  では動径部分にも角度部分にも値が零になる面は無く、節なしの状態になっている。

(7)  $Z = 1$  として、エネルギー準位を第三励起状態まで図示せよ。また、各準位では何重縮退となっているか答えよ。参考:  $Z = 1$  のとき  $|e_1| \approx 13.6$  [eV]。

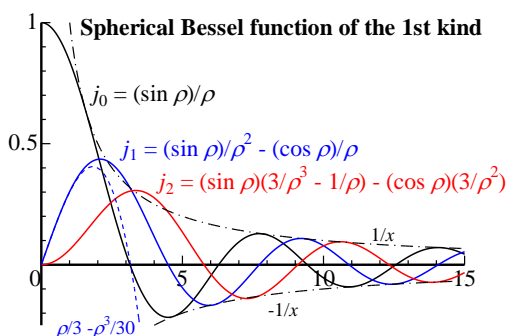


$\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  は、その動径部分が  $n$  (自然数) と  $l$  ( $l < n$  で零以上の整数)、角度部分が  $l$  と  $m$  ( $m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$ ) の3つの整数の組で決定される。これら整数は、主量子数  $n$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$  と呼ばれる。クーロン力の場合、エネルギー準位は  $n$  のみで決まり、 $l$  や  $m$  には依存しない。このことに注意してエネルギー準位を記したのが左図である。主量子数を  $n$  とするとき、 $l$  が取りうる値は  $0, 1, 2, \dots, n-1$  であり、さらに同じ  $l$  に対して異なる  $m$  は  $2l+1$  個あるので、その総和は  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 、つまり  $n^2$  重縮退であることが分かる。

II.  $\rho \geq 0$  とするとき、 $\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left\{1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right\} R = 0$  の微分方程式を満たす解として球ベッセル関数  $j_l(\rho)$  が知られている。ただし、 $l = 0, 1, 2, \dots$  である。

(1)  $j_0(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho}$  の概形を図に示せ。

基本的に  $\sin \rho$  で振動 ( $n$  を自然数として  $\rho = n\pi$  で零 (節) するが、振幅が  $1/\rho$  で徐々に減少していくことに注意すると下記の黒実線のようになる。



(2)  $j_1(\rho) = \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}$  である。 $j_1(0)$  の値を求めよ。

$$\begin{aligned} j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho} = \frac{\rho - \rho^3/3! + \rho^5/5! - \dots}{\rho^2} - \frac{1 - \rho^2/2! + \rho^4/4! - \dots}{\rho} \\ &= \frac{1}{3}\rho - \frac{1}{30}\rho^3 + \dots \end{aligned}$$

と展開できるので、 $j_1(0) = 0$ 。