演習問題

2024 年 6 月 20 日　　学籍番号 ＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿　　氏名 ＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

[問 1]

(1)　水素原子の動径方向の Schrödinger 方程式

$$\frac{d^2}{dr^2}R(r)+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}R(r)-\left[\frac{2m_e(V(r)-E)}{\hbar^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0, \qquad V(r)=-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r},$$

において $u(r):=rR(r)$ とすることで

$$\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho)=\left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho), \qquad \kappa:=\frac{\sqrt{-2m_eE}}{\hbar}, \qquad \rho_0:=\frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa}, \qquad \rho:=\kappa r,$$

が得られることを示せ。ただしエネルギーの範囲は $E<0$ とする。また $u(\rho)$ は $u(r(\rho))$ の略記である。

(2)　(1) の結果に

$$u(\rho)=\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho),$$

を代入することで、$v(\rho)$ の満たすべき微分方程式

$$\frac{d^2}{d\rho^2}v(\rho)+\frac{2(l+1-\rho)}{\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho)+\frac{\rho_0-2(l+1)}{\rho}v(\rho)=0,$$

を導け。

(3)　$v(\rho)$ を

$$v(\rho)=\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j,$$

と多項式展開することで、漸化式

$$c_{j+1}=\frac{2(j+l+1)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}c_j \qquad (j=0,1,2,\cdots),$$

を導け。また、この漸化式の右辺がある $j=N-1(\geq 0)$ で 0 となるという、波動関数が発散しないための条件から、ρ_0, κ, E の量子化条件

$$\rho_0=2n, \qquad \kappa=\frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\frac{1}{n}, \qquad E=-\frac{m_e}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2},$$

を導け。ここで $n:=N+l$ である。

(4)　水素原子における電子の典型的な広がりを与える定数である Bohr 半径

$$a=\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2},$$

を、単位を m として有効数字 2 桁で計算せよ。これは $n=1$ のときの $1/\kappa$ に相当する。計算の際は、微細構造定数

$$\alpha:=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\simeq\frac{1}{137},$$

電子の質量 (を光速 c を用いてエネルギーに換算した)

$$m_e c^2 \simeq 511\,\mathrm{keV} = 5.11 \times 10^5\,\mathrm{eV},$$

電子ボルト eV とジュール J の変換則

$$1\,\mathrm{eV} \simeq 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{J},$$

および換算 Planck 定数と光速

$$\hbar \simeq 1.055 \times 10^{-34}\,\mathrm{kg\,m^2/s}, \qquad c \simeq 2.998 \times 10^8\,\mathrm{m/s},$$

を用いるとよい。

[解 1]

(1) 水素原子の動径方向の Schrödinger 方程式

$$\frac{d^2}{dr^2}R(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R(r) - \left[\frac{2m_e(V(r)-E)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) = 0, \qquad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r},$$

に $R(r) = u(r)/r$ を代入し

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2}{dr^2}\frac{u(r)}{r} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\frac{u(r)}{r} - \left[\frac{2m_e(V(r)-E)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\frac{u(r)}{r} = 0 \\
\Longrightarrow \quad & \left[\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}u(r) - \frac{2}{r^2}\frac{d}{dr}u(r) + \frac{2u(r)}{r^3}\right] + \frac{2}{r}\left[\frac{1}{r}\frac{d}{dr}u(r) - \frac{u(r)}{r^2}\right] - \left[\frac{2m_e(V(r)-E)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\frac{u(r)}{r} = 0 \\
\Longrightarrow \quad & \frac{d^2}{dr^2}u(r) - \left[\frac{2m_e(V(r)-E)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]u(r) = 0 \\
\overset{\rho:=\kappa r}{\Longrightarrow} \quad & \kappa^2\frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho) - \left[\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\kappa}{\rho} - E\right) + \kappa^2\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho) = 0 \\
\overset{\kappa:=\frac{\sqrt{-2m_eE}}{\hbar}}{\Longrightarrow} \quad & \frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho) - \left[-\frac{1}{\kappa}\frac{2m_e}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\rho} + 1 + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho) = 0 \\
\overset{\rho_0:=\frac{m_ee^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa}}{\Longrightarrow} \quad & \frac{d^2}{d\rho^2}u(\rho) = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]u(\rho),
\end{aligned}$$

となるので示された。

(2) (1) の結果に

$$u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho),$$

を代入し、

$$
\begin{aligned}
&\frac{d^2}{d\rho^2}\left[\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)\right]=\left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)\\
\Longrightarrow\quad&(l+1)l\rho^{l-1}e^{-\rho}v(\rho)+\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)+\rho^{l+1}e^{-\rho}\frac{d^2}{d\rho^2}v(\rho)\\
&-2(l+1)\rho^{l}e^{-\rho}v(\rho)-2\rho^{l+1}e^{-\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho)+(l+1)\rho^{l}e^{-\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho)=\left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\rho^{l+1}e^{-\rho}v(\rho)\\
\Longrightarrow\quad&\frac{(l+1)l}{\rho^2}v(\rho)+v(\rho)+\frac{d^2}{d\rho^2}v(\rho)-\frac{2(l+1)}{\rho}v(\rho)-2\frac{d}{d\rho}v(\rho)+\frac{l+1}{\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho)=\left[1-\frac{\rho_0}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]v(\rho)\\
\Longrightarrow\quad&\frac{d^2}{d\rho^2}v(\rho)-\frac{2(l+1)}{\rho}v(\rho)-2\frac{d}{d\rho}v(\rho)+\frac{l+1}{\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho)=-\frac{\rho_0}{\rho}v(\rho)\\
\Longrightarrow\quad&\frac{d^2}{d\rho^2}v(\rho)+\frac{2(l+1-\rho)}{\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho)+\frac{\rho_0-2(l+1)}{\rho}v(\rho)=0,
\end{aligned}
$$

となるので示された。

(3) (2) の結果に多項式展開

$$
v(\rho)=\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j,
$$

を代入し、

$$
\begin{aligned}
&\sum_{j=0}^{\infty}j(j-1)c_j\rho^{j-2}+\frac{2(l+1-\rho)}{\rho}\sum_{j=0}^{\infty}jc_j\rho^{j-1}+\frac{\rho_0-2(l+1)}{\rho}\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j=0\\
\overset{\rho\text{倍}}{\Longrightarrow}\quad&\sum_{j=0}^{\infty}j(j-1)c_j\rho^{j-1}+2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}jc_j\rho^{j-1}-2\sum_{j=0}^{\infty}jc_j\rho^j+[\rho_0-2(l+1)]\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j=0\\
\overset{\text{ラベル } j \text{ の付け替え}}{\Longrightarrow}\quad&\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)jc_{j+1}\rho^j+2(l+1)\sum_{j=0}^{\infty}(j+1)c_{j+1}\rho^j-2\sum_{j=0}^{\infty}jc_j\rho^j+[\rho_0-2(l+1)]\sum_{j=0}^{\infty}c_j\rho^j=0\\
\Longrightarrow\quad&[(j+1)j+2(l+1)(j+1)]c_{j+1}+[-2j+\rho_0-2(l+1)]c_j=0\qquad(j=0,1,2,\cdots)\\
\Longrightarrow\quad&c_{j+1}=\frac{2(j+l+1)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}c_j\qquad(j=0,1,2,\cdots),
\end{aligned}
$$

となる。分子に現れる $2(j+l+1)-\rho_0$ が $j=N-1(\geq 0)$ で 0 となる条件より、$n:=N+l$ として

$$
\rho_0=2n,
$$

が示される。$\rho_0:=\frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2\kappa}$ から

$$
\kappa=\frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\frac{1}{n},
$$

が、また $\kappa:=\frac{\sqrt{-2m_eE}}{\hbar}$ から

$$
E=-\frac{m_e}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2},
$$

が示される。

(4)　問題文より

$$a=\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}=\frac{4\pi\epsilon_0\hbar c}{e^2}\frac{\hbar c}{m_e c^2}\simeq 137\times\frac{1.055\times 10^{-34}\times 2.998\times 10^{8}\,\mathrm{kg\,m^3/s^2}}{5.11\times 10^{5}\times 1.602\times 10^{-19}\,\mathrm{J}}\simeq 5.3\times 10^{-11}\,\mathrm{m},$$

となる。

[問 2]　水素原子の波動関数に関して、以下の問いに答えよ。Bohr 半径 a を用いてよい。

(1)　水素原子の動径方向の波動関数 $R_{10}(r), R_{20}(r), R_{21}(r)$ を

$$R_{nl}(r)=\sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}\left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-\frac{r}{na}}L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right),$$

を用いて求めよ。ここで Laguerre 多項式および Laguerre 陪多項式は

$$L_q(x):=\frac{e^x}{q!}\left(\frac{d}{dx}\right)^q(e^{-x}x^q),\qquad L_q^p(x):=(-1)^p\left(\frac{d}{dx}\right)^p L_{p+q}(x)=\frac{(-1)^p}{(p+q)!}\left(\frac{d}{dx}\right)^p\left[e^x\left(\frac{d}{dx}\right)^{p+q}(e^{-x}x^{p+q})\right],$$

で与えられる。

(2)　水素原子の波動関数 $\psi_{200}(r,\theta,\phi)$, $\psi_{211}(r,\theta,\phi)$, $\psi_{210}(r,\theta,\phi)$, $\psi_{21-1}(r,\theta,\phi)$ を

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi),$$

を用いて求めよ。ここで球面調和関数は

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}e^{im\phi}P_l^m(\cos\theta),$$

で与えられ、Legendre 多項式 $P_l(x)$ および Legendre 陪関数 $P_l^m(x)$ は

$$P_l(x):=\frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l(x^2-1)^l,\qquad P_l^m(x):=(-1)^m(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x)=\frac{(-1)^m}{2^l l!}(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\left(\frac{d}{dx}\right)^{l+m}(x^2-1)^l,$$

で与えられる。

[解 2]

(1)　必要な Laguerre 多項式は

$$L_0^1(x)=1,\qquad L_1^1(x)=-x+2,\qquad L_0^3(x)=1,$$

である。これらより

$$R_{10}(r)=\frac{2}{a^{3/2}}e^{-\frac{r}{a}},\qquad R_{20}(r)=\frac{1}{\sqrt{2}a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}},\qquad R_{21}(r)=\frac{1}{2\sqrt{6}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}},$$

を得る。

(2)　必要な球面調和関数は

$$Y_{00}(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}},\qquad Y_{10}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\qquad Y_{1\pm1}(\theta,\phi)=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi},$$

である。これらと (1) の結果を合わせて

$$\psi_{200}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}a^{3/2}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}},$$
$$\psi_{210}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta, \qquad \psi_{21\pm1}(r,\theta,\phi) = \mp\frac{1}{\sqrt{64\pi}a^{3/2}}\frac{r}{a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{\pm i\phi},$$

と求まる。

[問 3]　水素原子の動径方向の波動関数について、$v(\rho)$ の満たす微分方程式

$$\frac{d^2}{d\rho^2}v(\rho) + \frac{2(l+1-\rho)}{\rho}\frac{d}{d\rho}v(\rho) + \frac{\rho_0 - 2(l+1)}{\rho}v(\rho) = 0,$$

の解が Laguerre 陪多項式を用いて

$$v(\rho) \propto L^{2l+1}_{n-l-1}(2\rho),$$

と与えられることを示そう。ここで Laguerre 多項式および Laguerre 陪多項式は

$$L_q(x) := \frac{e^x}{q!}\left(\frac{d}{dx}\right)^q (e^{-x}x^q), \qquad L^p_q(x) := (-1)^p\left(\frac{d}{dx}\right)^p L_{p+q}(x) = \frac{(-1)^p}{(p+q)!}\left(\frac{d}{dx}\right)^p\left[e^x\left(\frac{d}{dx}\right)^{p+q}(e^{-x}x^{p+q})\right],$$

で与えられる。ただし p,q は 0 以上の整数である。

(1)　恒等式

$$x\frac{d}{dx}(e^{-x}x^q) = -e^{-x}x^{q+1} + qe^{-x}x^q,$$

を示せ。

(2)　(1) で導いた式に $\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}$ を作用させることにより、Laguerre 多項式が Laguerre の微分方程式

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_q(x) + (1-x)\frac{d}{dx}L_q(x) + qL_q(x) = 0,$$

を満たすことを示せ。計算すべき項は

$$\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[x\frac{d}{dx}(e^{-x}x^q)\right], \qquad \frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[-e^{-x}x^{q+1}\right], \qquad \frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[qe^{-x}x^q\right],$$

であるが、1 項目については $q+1$ 回の微分 $\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}$ のうち何回が x に当たり、何回が $\frac{d}{dx}(e^{-x}x^q)$ に当たるか考えるとよい。同様に 2 項目については

$$\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[-e^{-x}x^{q+1}\right] = \frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[-e^{-x}x^q\cdot x\right]$$

と分解した上で $q+1$ 回の微分 $\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}$ のうち何回が $e^{-x}x^q$ に当たり、何回が x に当たるか考えるとよい。

(3)　(2) で導いた式において、まず $q \to q+p$ とすることで

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_{p+q}(x) + (1-x)\frac{d}{dx}L_{p+q}(x) + (p+q)L_{p+q}(x) = 0,$$

を得る。ここに $\frac{d^p}{dx^p}$ を作用させることで、Laguerre 陪多項式

$$L_q^p(x) := (-1)^p \left(\frac{d}{dx}\right)^p L_{p+q}(x),$$

が微分方程式

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_q^p(x) + (1+p-x)\frac{d}{dx}L_q^p(x) + qL_q^p(x) = 0,$$

を満たすことを示せ。

(4)　(3) で導いた式において、$p = 2l+1,\ q = n-l-1,\ x = 2\rho$ とすると $v(\rho)$ の満たすべき微分方程式に帰着することを示せ。動径方向の波動関数が規格化可能であるという条件より、$\rho_0 = 2n$ が得られていることに注意すること。

[解 3]

(1)　微分を実行し

$$x\frac{d}{dx}(e^{-x}x^q) = x\left(-e^{-x}x^q + qe^{-x}x^{q-1}\right) = -e^{-x}x^{q+1} + qe^{-x}x^q,$$

となるので示された。

(2)　(1) で得られた式の左辺に $\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}$ を作用させると

$$\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[x\frac{d}{dx}(e^{-x}x^q)\right] = (q+1)\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}(e^{-x}x^q) + x\frac{d^{q+2}}{dx^{q+2}}(e^{-x}x^q),$$

であり、右辺に $\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}$ を作用させると

$$\begin{aligned}\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}\left[-e^{-x}x^{q+1} + qe^{-x}x^q\right] &= \frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}(-e^{-x}x^q\cdot x) + q\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}(e^{-x}x^q)\\ &= -x\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}(e^{-x}x^q) - (q+1)\frac{d^q}{dx^q}(e^{-x}x^q) + q\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}(e^{-x}x^q),\end{aligned}$$

であるから、整理すると

$$x\frac{d^{q+2}}{dx^{q+2}}(e^{-x}x^q) + (x+1)\frac{d^{q+1}}{dx^{q+1}}(e^{-x}x^q) + (q+1)\frac{d^q}{dx^q}(e^{-x}x^q) = 0,$$

となる。これを Laguerre 多項式と結び付けるために

$$\frac{d^q}{dx^q}(e^{-x}x^q) = \frac{q!}{e^x}L_q(x),$$

を代入すると

$$x\frac{d^2}{dx^2}\left[\frac{q!}{e^x}L_q(x)\right] + (x+1)\frac{d}{dx}\left[\frac{q!}{e^x}L_q(x)\right] + (q+1)\left[\frac{q!}{e^x}L_q(x)\right] = 0,$$

を得るので、整理して

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_q(x) + (1-x)\frac{d}{dx}L_q(x) + qL_q(x) = 0,$$

を得る。

(3) (2) で得られた式に $q \to q+p$ としてから $\frac{d^p}{dx^p}$ を作用させると、1 項目は

$$\frac{d^p}{dx^p}\left[x\frac{d^2}{dx^2}L_{q+p}(x)\right] = (-1)^p\left[p\frac{d}{dx}L_q^p(x) + x\frac{d^2}{dx^2}L_q^p(x)\right],$$

2 項目は

$$\frac{d^p}{dx^p}\left[(1-x)\frac{d}{dx}L_{q+p}(x)\right] = (-1)^p\left[-pL_q^p(x) + (1-x)\frac{d}{dx}L_q^p(x)\right],$$

3 項目は

$$\frac{d^p}{dx^p}\left[(q+p)L_{q+p}(x)\right] = (-1)^p(q+p)L_q^p(x),$$

であるから、まとめると

$$x\frac{d^2}{dx^2}L_q^p(x) + (1+p-x)\frac{d}{dx}L_q^p(x) + qL_q^p(x) = 0,$$

を得る。

(4) $p = 2l+1,\, q = n-l-1,\, x = 2\rho$ と置くと、$\frac{d}{dx} = \frac{1}{2}\frac{d}{d\rho}$ に注意して

$$\frac{d^2}{d\rho^2}L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) + \frac{2(l+1-\rho)}{\rho}\frac{d}{d\rho}L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) + \frac{2(n-l-1)}{\rho}L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho) = 0,$$

を得るが、これはまさしく $v(\rho)$ の満たすべき微分方程式である。