

演習問題

2025 年 6 月 26 日

学籍番号

氏名

[問 1]

(1) 水素原子の動径方向の Schrödinger 方程式

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

において $u(r) := rR(r)$ とすることで

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

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

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

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

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

を導け。ここで $n := N+1$ 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)

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

電子ボルト eV とジュール J の変換則

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

および換算 Planck 定数と光速

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

を用いるとよい。

[解 1]

(1) 水素原子の動径方向の Schrödinger 方程式

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

に $R(r) = u(r)/r$ を代入し

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

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、

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

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、

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

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 $\kappa := \frac{\sqrt{-2m_e E}}{\hbar}$ 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

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

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

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

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

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

で与えられる。

[解 2]

(1) 必要な Laguerre 多項式は

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

である。これらより

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

を得る。

(2) 必要な球面調和関数は

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

である。これらと (1) の結果を合わせて

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

と求まる。