９章

（１）

平衡距離からの２乗に比例するポテンシャル$V(r)$をもつ２原子分子系を考え直す。換算質量を用いて１粒子系とした後、シュレーディンガー方程式を極座標で表示し、角度部分(θ,ϕ)と動径部分rの方程式に分離せよ。ポテンシャルは次式とする。

$$V(r)=\frac{1}{2}k(r-r_0)^2$$

r_0は２原子分子の平衡距離（定数）とする。前々回に説明した単純な２原子分子系の振動のシュレーディンガー方程式とどのように異なるかを述べよ。この方程式を解く必要はない。

２原子分子の振動と回転を分離せずにシュレーディンガー方程式を立てて、その後で変数分離してみようという問題です。シュレーディンガー方程式は次式となる。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\Psi(x,y,z)+\frac{1}{2}k(r-r_0)^2=E\Psi(x,y,z)$$

極座標に変換すると次式となる。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]+\frac{1}{2}k(r-r_0)^2\right\}\Psi=E\Psi$$

Schrödinger 方程式の両辺にr^2を乗じて、項を適切に移動し、両辺に$2\mu/\hbar^2$を乗じると次式となる。

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\Psi=\left[\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]-\frac{\mu}{\hbar^2}r^2(r-r_0)^2+\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2E\right]\Psi$$

左辺は$(\theta,\ \phi)$の演算子、右辺はrの演算子となるので、この式は変数分離可能。$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$とし、両辺を$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$で割ると、

$$\frac{-\left[\frac{1}{\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi)}{Y(\theta,\phi)}=\frac{\left[\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right]-\frac{\mu k}{\hbar^2}r^2(r-r_0)^2+\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2E\right]R(r)}{R(r)}$$

左辺は$(\theta,\ \phi)$の関数、右辺はrの関数であるので、上式が任意の$(r,\ \theta,\ \phi)$で成立するためには、上式は$(r,\ \theta,\ \phi)$に依存しない定数である。左辺は水素原子の場合と同じ形なので両辺を$l(l+1)$と置く。

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi)=l(l+1)Y(\theta,\phi)\qquad\text{(a)}$$

$$\left[\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d}{dr}\right]+\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2\left[-\frac{1}{2}k(r-r_0)^2+E\right]\right]R(r)=l(l+1)R(R)\qquad\text{(b)}$$

ここで(a)式は水素原子の角度依存部分（若しくは剛体回転子としての２原子分子）と同様に解ける。

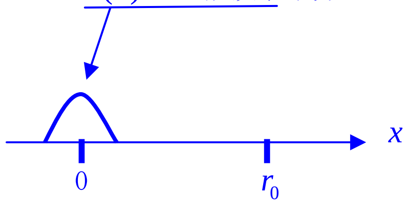
(b)を、既出の式（１次元で解いた２原子分子の振動）と比較しやすいように変形する。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{2}k(r-r_0)^2\right]R(r)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=ER(r)$$

ピンク色文字の部分(左辺第２項)が振動と回転を同時に解いたことにより新たに出現した項である。
$x = r - r_0$ として、式を変換する（x は２原子間の平衡距離からの変位)。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]R(x)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{2}{x+r_0}\frac{d}{dx}+\frac{l(l+1)}{(x+r_0)^2}\right]R(x)=ER(x)$$

r_0 に比べて $R(x)$ の振幅領域十分小さいならば、$(x+r_0)^{-1}$ と $(x+r_0)^{-2}$ は小さな補正項となる。
解り難い図かもしれませんが付けておきます。



（２）
水素原子の１ｓ波動関数 Ψ_{100} について、ポテンシャルエネルギーの期待値 $<V>$ を計算し、ビリアル定理（２×$<T>$＝－$<V>$）を検証せよ。運動エネルギーの期待値 $<T>$ は全エネルギー E_1 から求めてよい：即ち $<T>=E_1-<V>$。ポテンシャルエネルギーの期待値 $<V>$ の式は次式の通りである。

$$<V>=\int_{r=0}^{\infty}\Psi_{100}^*(r)\left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right]\Psi_{100}(r)\cdot(4\pi r^2 dr)$$

ここで以下の積分のどれかを使ってよい。

$$\int_0^\infty r^3 e^{-2r/a}dr=\frac{3a^4}{8}、\quad \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a}dr=\frac{a^3}{4}、\quad \int_0^\infty r e^{-2r/a}dr=\frac{a^2}{4}、\quad \int_0^\infty e^{-2r/a}dr=\frac{a}{2}$$

３つめの積分公式を使う。単純な計算問題ですが手を動かすことは重要ですのでお試しください。

$$<V>=-4\pi\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_{r=0}^{\infty}\Psi_{100}^*(r)\Psi_{100}(r)rdr=-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\frac{1}{\pi r_B^3}\int_{r=0}^{\infty}r\exp(-2r/r_B)dr$$

$$=-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\frac{1}{\pi r_B^3}\int_{r=0}^{\infty}r\exp(-2r/r_B)dr=\frac{e^2}{\varepsilon_0}\frac{1}{\pi r_B^3}\frac{r_B^2}{4}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B}$$

この式は $+e$ と $-e$ の２つの電荷がボーア半径 r_B だけ離れた距離にあるときのクーロン引力ポテンシャルであることに注目。さらに $r_B=4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2$ を代入すると次式を得る。

$$<V>=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}=\frac{\mu e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \qquad （\mu は換算質量）$$

この結果と全エネルギーの式から運動エネルギーの期待値 $\langle T\rangle$ を得る。

$$<T>=E_1-<V>=-\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}-\left[-\frac{\mu e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right]=\frac{\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

これらの結果から量子力学的ビリアル定理を $2<T>=-<V>$ 得る。

（3）

人工的に作ることのできる安定した磁場の強さは、現在、15T(テスラー)程度である。棒磁石は 0.01T 程度です。15T の磁場が水素原子に作用したとき、2p 軌道のエネルギー分裂幅を計算せよ。このエネルギー分裂幅に相当する光子エネルギーをもった電磁波の波長を計算せよ。その電磁波が通常何と呼ばれるか答えよ。

2p 軌道のエネルギー分裂幅は

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2m_e}B \quad 。$$

この光子エネルギーをもつ光の波長 λ は、

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}。 \qquad 従って、\quad \Delta E = h\frac{c}{\lambda} = \frac{e\hbar}{2m_e}B 、\quad そして \hbar = \frac{h}{2\pi} を考慮して、$$

$$\lambda = \frac{4\pi m_e c}{eB} = \frac{4\times 3.41\times 9.109\times 10^{-31}\times 3.00\times 10^{8}}{1.602\times 10^{-19}\times 15} = 1.43\times 10^{-3}\ \ \mathrm{m} \quad 。$$

赤外線の領域である。

（4）

プロトンは 5×10^{-27} J/T の磁気双極子である。水素原子の 2p 状態（$l=1,\ m_l=1$）が持つ磁気双極子はプロトンの磁気双極子の何倍であるかを計算せよ。

軌道角運動量の z 成分は $L_z = m_l\hbar$、$m_l = 1$ ならば $L_z = \hbar$。それゆえ、

$$\vec{\mu}_z = -\frac{e}{2m_e}L_z = -\frac{e}{2m_e}\hbar = \frac{1.602\times 10^{-19}\times 1.0546\times 10^{-34}}{2\times 9.109\times 10^{-31}} = 9.27\times 10^{-24}\quad \mathrm{J/T}$$

プロトンの磁気双極子との比は $9.27\times 10^{-24}/5\times 10^{-27} \approx 1850$、丁度、プロトンと電子の質量の比ぐらいである。

（5）

水素原子の 1s 状態と 2s 状態の遷移モーメント(次式)がゼロであることを示せ。

$$\int_{\phi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{r=0}^{\infty}\Psi_{100}^{*}\cdot x\cdot\Psi_{200}\cdot(r^2\sin\theta d\theta d\phi dr)$$

これは計算しなくても関数の奇偶性から(角度部分の対称性から)、プラスーマイナスが打ち消しあってゼロとなる。具体的に示すと、$x = r\sin\theta\cos\phi$ なので、

$$\left[\int_{\phi=0}^{2\pi}\sin\phi d\phi\right]\left[\int_{\theta=0}^{\pi}\cos\theta d\theta\right]\left[\int_{r=0}^{\infty}\Psi_{100}^{*}\Psi_{200}r^3 dr\right]$$

となり、最初の２つの項[　]がいずれもゼロとなる。

（６）

５個の 3d 軌道 $\Psi_{320}, \Psi_{32\pm1}, \Psi_{32\pm2}$ を適切に足し合わせて実数化し、直交座標系 x, y, z で表現された関数にせよ。$\sin(2\phi) = 2\sin\phi\cos\phi$、$\cos(2\phi) = 2\cos^2\phi - 1$　は役に立つかもしれない。

$x = r\sin\theta\cos\phi$

$y = r\sin\theta\sin\phi$

$z = r\cos\theta$

から考える。Ψ_{320} は単独で実数である。それゆえ、$z = r\cos\theta$ を代入して、

$$\Psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{r_B}\right)^2 \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right](3\cos^2\theta - 1)$$

$$= \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right](3z^2 - r^2)$$

次に $\Psi_{32\pm1}$ を考える。

$$\Psi_{321} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{r_B}\right)^2 \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]\sin\theta\cos\theta\exp(i\phi)$$

$$= \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin\theta\cos\theta\left[\cos\phi + i\sin\phi\right]$$

$$\Psi_{32-1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{r_B}\right)^2 \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]\sin\theta\cos\theta\exp(-i\phi)$$

$$= \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin\theta\cos\theta\left[\cos\phi - i\sin\phi\right]$$

これらは複素共役の関係にあるので、両者の和と差をとって実数関数と純虚数関数にする。純虚数関数は虚数単位 i を外して実数関数と見なす。

$$\Psi_{dxz} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_{321} + \Psi_{32-1}\right] = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin\theta\cos\theta\cos\phi$$

$$= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} xz\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]$$

和をとったときの分母の $\sqrt{2}$ は規格化のためにつけた。同様に、

$$\Psi_{dyz} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_{321} - \Psi_{32-1}\right] = \frac{i\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin\theta\cos\theta\sin\phi$$

$$= \frac{i}{81\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2} yz\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]$$

最後に $\Psi_{32\pm2}$ を考える。

$$\Psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}}\left(\frac{r}{r_B}\right)^2 \exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]\sin^2\theta\left[\cos 2\phi \pm i\sin 2\phi\right]$$

両者の和と差をとり、規格化すると次式を得る。

$$\begin{aligned}\Psi_{dx2-y2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_{32\pm2} + \Psi_{32\pm2}\right] &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2}\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin^2\theta\cos 2\phi \\ &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2}\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin^2\theta(\cos^2\phi - \sin^2\phi) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2}(x^2 - y^2)\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{dxy} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_{32\pm2} - \Psi_{32\pm2}\right] &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2}\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin^2\theta\sin 2\phi \\ &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2}\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]r^2\sin^2\theta\cos\phi\sin\phi \\ &= \frac{\sqrt{2}}{162\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r_B}\right]^{\frac{3}{2}+2}xy\exp\left[-\frac{r}{3r_B}\right]\end{aligned}$$

以上より、ｄ軌道を実数化すると、

$$3z^2 - r^2,\quad xz,\quad yz,\quad x^2 - y^2,\quad xy$$

を含んだ波動関数になる。答えは何通りでも存在するが、通常、上の５個を標準的な実数化関数として用いる。