

## 7. 中心力場（球対称ポテンシャル）の問題 - 水素原子

本章では、中心力場での問題（ポテンシャルで言えば球対称ポテンシャル問題）を取り上げる。中心力場は、重力、クーロン力、核力などの基本的な力の場合であり、水素原子を始め、多くの物理的な場面で重要になる。本講義では、球対称ハミルトニアン（球対称ポテンシャル問題）の一般的な考察の後、水素原子について取り上げる。

### 7-1. 中心力場のハミルトニアンと交換関係

#### 7-1-1. ハミルトニアン

中心力は、

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -f(r)\frac{\mathbf{r}}{r} \quad (r = |\mathbf{r}|) \quad (7-1-1)$$

と表される。ここで、 $f(r)$  は中心力の大きさを表し  $r$  のみの任意の関数である。 $\frac{\mathbf{r}}{r}$  は  $\mathbf{r}$  方向の単位ベクトルであるから、中心力は力の中心（原点）と位置ベクトルで示されている点を結ぶ方向（に平行か反平行）に向いている。

中心力場のポテンシャルは  $V(\mathbf{r}) = V(r)$  のように  $r$  のみの関数となり、 $\theta, \phi$  にはよらないので、「球対称ポテンシャル」になっている。

結局、中心力場のハミルトニアン  $\hat{H}$  は

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \quad (7-1-2)$$

と書ける。

#### 7-1-2. 交換関係と固有状態

$\hat{H}$  が(7-1-2)の時、「角運動量演算子の各成分」や「角運動量の大きさの2乗演算子」との間に次のような交換関係が成り立つことを示せる（演習）。

$$\begin{cases} [\hat{L}_x, \hat{H}] = 0 \\ [\hat{L}_y, \hat{H}] = 0 \\ [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0 \end{cases} \quad (7-1-3)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0 \quad (7-1-4)$$

これは、 $\hat{H}$  と  $\hat{L}$  の各成分、及び、 $\hat{H}$  と  $\hat{L}^2$  が互いに交換する<sup>1</sup>ので、それらの間には同時固有状態が存在する（エネルギーと角運動量の各成分、及び、エネルギーと角運動量の大きさの2乗の測定が両立する）ことを意味する。

<sup>1</sup> 式(3-7-32)(3-7-33)より、ハミルトニアンと交換可能な演算子は、その期待値の時間変化が0になる（対応する物理量が保存量となる）。従って、式(7-1-3)(7-1-4)は量子力学における中心力場での角運動量保存を意味している。

一方、角運動量については、 $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ の成分のどれか一つ ( $\hat{L}_z$ とする) が同時固有状態を持つことを前章で述べた。

こうして、 $\hat{H}$ と $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ の間には同時固有状態があることがわかる。結局、中心力場 (球対称ポテンシャル) の系においては、「エネルギー」と「角運動量の大きさの2乗」と「角運動量のz成分」の測定は同時に確定した値を持つことになる (これが測定で知り得る全て)。

別の言い方をすると、量子力学的に中心力場 (球対称ポテンシャル) の系の状態を指定するには、 $\hat{H}$ と $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ の固有値 (あるいは、固有状態を表す量子数) を指定すれば完全に決まる<sup>2</sup>ことになる。

こうして、球対称ポテンシャルの系に対し、 $\hat{H}$ と $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ の同時固有状態ケットを $|E, l, m\rangle$ とおくと、

$$\begin{cases} \hat{H}|E, l, m\rangle = E|E, l, m\rangle \\ \hat{L}^2|E, l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2|E, l, m\rangle \\ \hat{L}_z|E, l, m\rangle = m\hbar|E, l, m\rangle \end{cases} \quad (7-1-5)$$

なる固有値方程式を書くことができる。

## 7-2. 球対称ポテンシャルに対する極座標表示のSchrödinger方程式

固有値方程式を解くには、 $\hat{H}|E, l, m\rangle = E|E, l, m\rangle$ を極座標表示で書き下し、その偏微分方程式の解を解析的に求めることになる。その際、変数分離法を使うのであるが、 $|E, l, m\rangle$ は角運動量に対する固有状態 $|l, m\rangle$ を含んでいるはずなので、固有関数の角度部分は球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ になるだろう。動径部分の関数 ( $R(r)$ とする) は、 $\hat{H}$ の固有関数特有の部分と考えられる。したがって、解として、 $R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ を仮定し、 $R(r)$ に対する微分方程式を導き、その解を求める手順となる。

上の手順に従って実行する。

まず、 $|E, l, m\rangle$ を $|\mathbf{r}\rangle$ を基底とした複素ベクトル空間で表すと、(6-3-4)(6-3-5)式と同様に、

$$|E, l, m\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{E, l, m}(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle d\mathbf{r} \quad (7-2-1)$$

$$\varphi_{E, l, m}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | E, l, m \rangle \quad (7-2-2)$$

となる。ここで、 $\varphi_{E, l, m}(\mathbf{r})$ が「位置表示」での $\hat{H}$ と $\hat{L}^2$ と $\hat{L}_z$ の (同時) 固有関数である。

<sup>2</sup> 量子数の数が3になるのは3次元空間を扱っているからである (次元の数だけ量子数が現れる)。例えば、剛体の壁を持つ直方体の箱の中に閉じ込められた粒子は、x方向、y方向、z方向に独立した波動関数の定常波ができる為、量子数は3つになる。粒子がスピンを持つと、スピンの状態も加え量子数の数は4となる。しかし、スピンは通常の座標空間とは異なる独立な内部自由度 (スピン空間) に対応する。

固有値方程式  $\hat{H}|E, l, m\rangle = E|E, l, m\rangle$  の位置表示を求めるため、左から  $\langle \mathbf{r}|$  をかけると、

$$\langle \mathbf{r}|\hat{H}|E, l, m\rangle = E\langle \mathbf{r}|E, l, m\rangle \quad (7-2-3)$$

これに  $\hat{H}$  の具体的な形 (7-1-2) を代入すると、

$$\langle \mathbf{r}|\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r)\right)|E, l, m\rangle = E\langle \mathbf{r}|E, l, m\rangle \quad (7-2-4)$$

ところで、前章で示した運動量演算子の作用 (6-3-10)式をまとめて、

$$\langle \mathbf{r}|\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla\langle \mathbf{r}| \quad (7-2-5)$$

と書くことにすれば、

$$\langle \mathbf{r}|\hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2\nabla^2\langle \mathbf{r}| \quad (7-2-6)$$

となるので、(7-2-4)式の左辺は

$$\langle \mathbf{r}|\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r)\right)|E, l, m\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\langle \mathbf{r}|E, l, m\rangle \quad (7-2-7)$$

となる<sup>3</sup>ので、結局、(7-2-4)式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\langle \mathbf{r}|E, l, m\rangle = E\langle \mathbf{r}|E, l, m\rangle \quad (7-2-8)$$

あるいは、(7-2-2)式を使って、直交座標表示でのSchrödinger方程式、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\varphi_{E,l,m}(\mathbf{r}) = E\varphi_{E,l,m}(\mathbf{r}) \quad (7-2-9)$$

が得られた。

続いて、(7-2-9)式を極座標で表す。

まず、固有関数  $\varphi_{E,l,m}(\mathbf{r})$  はこの節の最初の考察により、

$$\varphi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (7-2-10)$$

のように置ける。

<sup>3</sup> ポテンシャル演算子を  $\langle \mathbf{r}|$  に作用させても、単に  $\langle \mathbf{r}|V(r)$  となる。

この(7-2-10)式と、ラプラシアン  $\nabla^2$  を極座標で書いた形<sup>4</sup>、

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7-2-11)$$

を(7-2-9)式に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) \right) Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{1}{2mr^2} \left[ -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] Y_l^m(\theta, \phi) R(r) = (E - V(r)) Y_l^m(\theta, \phi) R(r)$$


---

極座標で表した  $L^2$  演算子(6-3-17)式 (7-2-12)

となる。(7-2-12)式で下線(実線)を引いた部分は極座標で表した  $L^2$  演算子(6-3-17)式になっている。下線の点線部分の球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  の部分まで考えると、 $L^2$ の固有値方程式になっているので、

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) \quad (7-2-13)$$

で置き換えることができる。その後、両辺を  $Y_l^m(\theta, \phi)$  で割り、整理すると、

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{El}(r) = ER_{El}(r) \quad (7-2-14)$$

を得る。ここで、 $R(r)$  は  $E, l$  に依存するので  $R_{El}(r)$  と書いた。式(7-2-14)を「**動径方向の Schrödinger方程式**」と言う。後は、与えられた任意の中心力場ポテンシャル  $V(r)$  に対して、この方程式を解き、固有関数の動径部分  $R_{El}(r)$  とエネルギー固有値  $E$  が求まる。

(参考) 極座標でのラプラシアン  $\nabla^2$  (以下の表式は一番上の式(7-2-15)と下線部が異なるが**全て等しい**)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7-2-15)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7-2-16)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7-2-17)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (7-2-18)$$

<sup>4</sup> 微分演算子の書き方が教科書によって何通りかある。この節の最後の「参考」参照。

## 7-3. 水素原子

### 7-3-1. 水素原子のハミルトニアン

水素原子は原子核（陽子）（電荷  $+e$ 、質量  $m_p$ ）と電子（電荷  $-e$ 、質量  $m_e$ ）からなる系なので、本来、2体問題として取り扱わなければならない。しかし、古典力学の時と同様に、重心の運動と相対運動に分離すると、その相対運動は換算質量を使うことにより1体問題に帰着できる<sup>5</sup>。今、原子核から電子を見る相対運動を考えると<sup>6</sup>、水素原子のハミルトニアンは以下のようになる。

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (7-3-1)$$

ここで、 $\mu$  は換算質量で  $m_p$  を原子核（陽子）の質量、 $m_e$  を電子の質量とすると、

$$\mu \equiv \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \quad (7-3-2)$$

となる。 $m_p = 938.3 \text{ MeV}/c^2$ 、 $m_e = 0.5110 \text{ MeV}/c^2$  なので、 $\frac{m_e}{m_p} \sim \frac{1}{1836}$  となり、 $\mu \sim m_e$  とみなせる。

よって、「原子核は動かず、電子のみがその周りを運動する」と近似的に見ることができる（これを「**断熱近似**」という）。

### 7-3-2. 水素原子のSchrödinger方程式の解

式(7-2-14)に  $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$  を代入することにより、「水素原子の動径方向の

Schrödinger方程式」が得られる。無限遠点がポテンシャルの基準点になっている ( $r \rightarrow \infty$  で  $V(r) \rightarrow 0$ ) ので、 $V(r)$  は全体が負の値を持っている。従って、 $E < 0$  の時が束縛状態、 $E > 0$  の時が非束縛状態になっている。束縛状態では、これまでに扱ってきたポテンシャルでの束縛状態と同様に基底状態が存在し、そのエネルギー固有値（励起状態のエネルギー）はとびとびになることが予想される。束縛エネルギー<sup>7</sup>（**イオン化エネルギー**）を越えるエネルギーをもらおうと電子は水素原子の束縛を断ち切り動き回れるようになる。

以下に束縛状態の動径方向のSchrödinger方程式の解  $R_{nl}(r)$ <sup>8</sup>を示す<sup>9</sup>。

$$R_{nl}(r) = A_{nl} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l \left[ L_{n-l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) \right] e^{-\frac{r}{na_0}} \quad (7-3-3)$$

<sup>5</sup> 古典力学の教科書や講義ノートを見よ。

<sup>6</sup> 原子核を原点とし電子への相対位置ベクトル  $\mathbf{r}$  を考える。  $r=|\mathbf{r}|$

<sup>7</sup> 基底状態のエネルギーの絶対値

<sup>8</sup> エネルギーはとびとびになるので、後で示す量子数  $n$  を使って  $R_{E\ell}(r)$  を  $R_{n\ell}(r)$  と書いた。

<sup>9</sup> 水素原子の動径方向のSchrödinger方程式の解法はこの講義では省略する（皆さんの夏休みの自由課題としておく）。

ここで、 $A_{nl}$  は規格化定数、 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  はLaguerre (ラゲール) の陪関数 (陪多項式) と呼ばれている ( $\rho \equiv (2r/na_0)$ )。また、 $a_0$  は Bohr (ボーア) 半径と呼ばれ、 $a_0 \sim 0.53\text{\AA}$ 。以下に $a_0$  と  $A_{nl}$  を示す。

$$a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (7-3-4)$$

$$A_{nl} = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \quad (7-3-5)$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+2l+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}$$

一方、エネルギー固有値  $E_n$  は

$$E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7-3-6)$$

となる。基底状態のエネルギーは  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  である。

結局、水素原子のSchrödinger方程式の解は、動径方向の解  $R_{nl}(r)$  (7-3-3)式と球面調和関数  $Y_l^m(\theta, \phi)$  の積で

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (7-3-7)$$

のようになる<sup>10</sup>。ただし、量子数  $l$  は角運動量の章で述べた値に制限がついて上限が  $n-1$  となる ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  となり、全部で  $n$  個しか取れない)。

取り得る量子数をまとめると、

$$\begin{cases} n = 1, 2, 3, 4, \dots \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{cases} \quad (7-3-8)$$

量子数  $n$  は「主量子数」と呼ばれエネルギー固有値  $E_n$  を決める。 $l$  は「方位量子数」と呼ばれ、 $L$  の大きさの2乗の固有値は  $l(l+1)\hbar^2$  となる (与えられた  $n$  に対しては  $l$  は  $n$  通りしか取れない)。 $m$  は「磁気量子数」と呼ばれ、 $L_z$  を決める量子数で、固有値は  $m\hbar$  となる (与えられた  $l$  に対しては  $m$  は  $2l-1$  とおりしか取れない)。

$l$  の各値の状態 (軌道) に対して、「分光学における記法」<sup>11</sup>がある。

|         |         |         |         |         |     |
|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 3$ | $l = 4$ | ... |
| s 軌道    | p 軌道    | d 軌道    | f 軌道    | g 軌道    | ... |

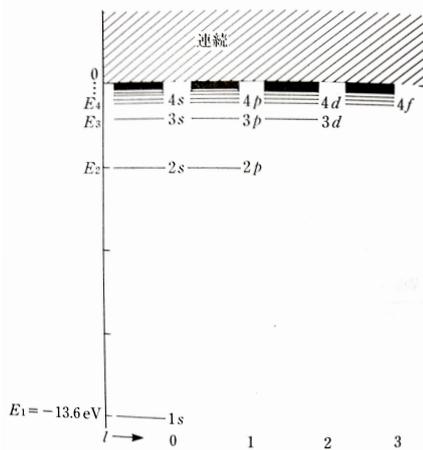
$l = 4$  以上では、アルファベット順に g, h, i, j, k, ... と付けられている。

<sup>10</sup>いくつかの具体的な関数形を次ページの最後に参考として書いておく。

<sup>11</sup>  $l=3$ までは、スペクトルの形状などから付けられた名称だと言われている。sは"sharp", pは"principal"、dは"diffuse"、fは"fundamental"の頭文字。

水素原子の量子状態（軌道）を主量子数  $n$  を基準にして、あらためてまとめる<sup>12</sup>。

|                  |    |    |           |    |           |                   |
|------------------|----|----|-----------|----|-----------|-------------------|
| $n$              | 1  | 2  |           | 3  |           |                   |
| $l$              | 0  | 0  | 1         | 0  | 1         | 2                 |
| 分光学における記法        | 1s | 2s | 2p        | 3s | 3p        | 3d                |
| $m$              | 0  | 0  | -1, 0, +1 | 0  | -1, 0, +1 | -2, -1, 0, +1, +2 |
| 各々の $l$ に対する縮退の数 | 1  | 1  | 3         | 1  | 3         | 5                 |
| 各々の $n$ に対する縮退の数 | 1  | 4  |           | 9  |           |                   |



水素原子では、エネルギー固有値は  $n$  だけで決まるので、各  $n$  に対して縮退（エネルギーが同じであるが異なる状態）の数は  $n^2$  個あることが上の表からわかる。例えば、 $n = 2$  に対しては、 $l = 0, 1$  の二つの値を取り得る。それぞれを 2s 軌道、2p 軌道と呼ぶ。2s 軌道に対しては  $l = 0$  なので、 $m = 0$  しか取れないが、2p 軌道では  $l = 1$  なので  $m$  は  $2l + 1 = 3$  とおりの値が取れる ( $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ )。これらの軌道は全て  $n = 2$  に属するので同じエネルギーを持つ。すなわち縮退していて、総数は  $1 + 3 = 4 = 2^2 (= n^2)$  となっている。一般的には、 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$  で求まる。

上の図は、(7-3-6)式のエネルギー固有値を図に示したものである<sup>13</sup>。すでに述べたが、基底状態は縮退がなく、そのエネルギーの値は  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$  である。(7-3-6)式より  $|E_n| \propto \frac{1}{n^2}$  なので、第1励起状態  $n = 2$  の  $|E_2| = (1/4)|E_1|$ 、第2励起状態  $n = 3$  では  $|E_3| = (1/9)|E_1| \dots$  のようになっているので、だんだんと  $E = 0$  の線に向かって詰まってくるように並んでいるのがわかる。また、上で述べたように、 $n$  が増えれば、縮退の数も増えていく。

以下に水素原子の固有関数  $\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \times Y_l^m(\theta, \phi)$  のいくつかの具体的な関数形を書いておく。

| $\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi) =$                                                                                                   | $R_{nl}(r)$                                                                                        | $\times$ | $Y_l^m(\theta, \phi)$                                                                                                                                                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1s) $\varphi_{100}(r, \theta, \phi)$                                                                                                | $R_{10}(r) = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$                                 |          | $Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$                                                                                                                                                                                      |
| (2s) $\varphi_{200}(r, \theta, \phi)$                                                                                                | $R_{20}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ |          | $Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$                                                                                                                                                                                      |
| (2p) $\begin{cases} \varphi_{21-1}(r, \theta, \phi) \\ \varphi_{210}(r, \theta, \phi) \\ \varphi_{211}(r, \theta, \phi) \end{cases}$ | $R_{21}(r) = \left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$          |          | $\begin{cases} Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \\ Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_1^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \end{cases}$ |

<sup>12</sup> 猪木ら著「量子力学I」（講談社サイエンティフィク）第5章

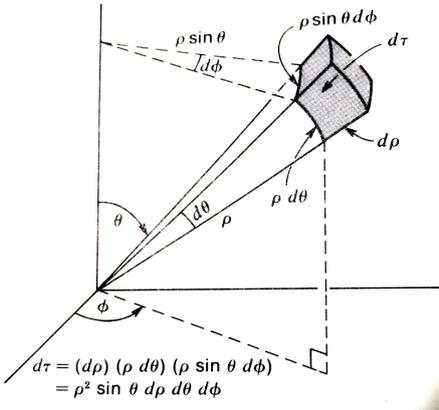
<sup>13</sup> 脚注12と同じ

最後に動径方向の確率密度分布を調べる。

観測した時、粒子を極座標で表した微小体積要素

$$dV = dr(r d\theta)(r \sin \theta d\phi) = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

(7-3-12)



の中に見出す確率は

$$|\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (7-3-13)$$

となる。左の図<sup>14</sup>を見ると、極座標で微小体積が(7-3-12)式で表されることがわかる(左の図では  $r$  の代わりに  $\rho$ 、 $dV$  の代わりに  $d\tau$  の記号を使っている)。

次に、原子の中心から、 $r$  と  $r + dr$  の間の球殻の中のどこかに電子が見出される確率を考える。

(7-3-13)式を  $0 \leq \theta \leq \pi$ 、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$  の範囲で積分すると、

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr = \left( \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \right) r^2 |R_{nl}|^2 dr \quad (7-3-14)$$

となるが、 $Y_l^m(\theta, \phi)$  は規格化されているので、括弧の中は1であるから、(7-3-14)は  $r^2 |R_{nl}|^2 dr$  となる。従って、動径方向の確率密度分布は

$$r^2 |R_{nl}|^2 \quad (7-3-15)$$

となる。これを左図に示した(縦軸、横軸の  $Z$  は1とする)<sup>15</sup>。

図より、 $n$  が大きくなると、電子の確率分布は外側に広がっていくことがわかる。また、 $n - l$  個の山 ( $n - l - 1$  個の節) があることがわかる。 $l = 0$  ならば、これまでのポテンシャル問題の束縛状態と共通している。しかし、同じ  $n$  でも  $l$  が増えれば節の数は減る。

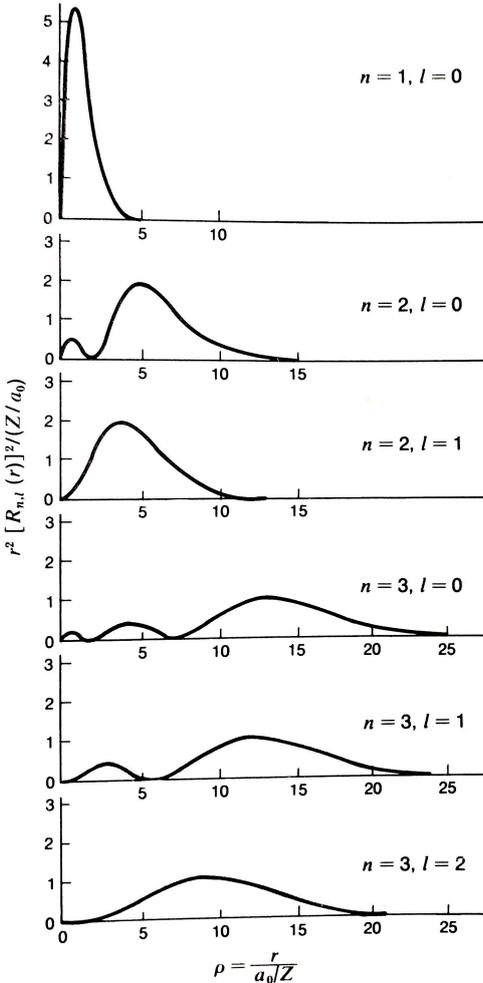
$R_{nl}(r)$  での  $r, r^2$  の期待値は結果だけ示すと、

$$\langle r \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr \cdot r \cdot r^2 [R_{nl}]^2 = \frac{1}{2} a_0 [3n^2 - l(l+1)] \quad (7-3-16)$$

$$\langle r^2 \rangle_{nl} = \langle r \rangle_{nl} = \int_0^\infty dr \cdot r^2 \cdot r^2 [R_{nl}]^2 = \frac{1}{2} n^2 a_0^2 [5n^2 - 3l(l+1) + 1] \quad (7-3-17)$$

となる。基底状態 ( $n = 1, l = 0$ ) では  $r = a_0$  の時  $r^2 |R_{nl}|^2$  が最大値をとる。

従って、ボーア半径は水素原子の大きさの目安となる量である。ただし、(7-3-16)式から求めた期待値  $\langle r \rangle_{1s} = (3/2)a_0$  より小さい。



<sup>14</sup> フレンチ他著 「量子力学II」 (培風館) 12.5節

<sup>15</sup> 脚注14と同じ

## 演習14

1.  $[\hat{L}_x, \hat{H}] = [\hat{L}_y, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$  ならば、 $[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$  であることを示せ。
2.  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$  のとき、 $[\hat{L}_x, \hat{H}] = [\hat{L}_y, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$  を示せ。
3.  $\hat{p}_r \rightarrow -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$  を導入し、 $\hat{L}^2 \rightarrow -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$  を使うと中心力ポテンシャルのハミルトニアンは  $\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r)$  と書けることを示せ。

(参考) 下線部は有効ポテンシャルに対応する演算子。  $\hat{V}_{eff}(r) \equiv \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r)$  .

4.  $\varphi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$  を球ポテンシャルのSchrödinger方程式(7-2-9)に代入し、 $R(r)$ の満たす動径方向の方程式(7-2-14)を求めなさい。(手順は本文に書いてある)
5. 極座標でのラプラシアンの式(7-2-15)(7-2-16)(7-2-17)がすべて等しいことを確かめよ。
6. 水素原子の  $n = 4$  の場合の量子状態を125頁 (7-3-2節) の表に追加しなさい。
7. 水素原子の基底状態の波動関数は  $\varphi_{100} = A e^{-r/a_0}$  である。これを水素原子のSchrödinger方程式に代入し、基底状態のエネルギー  $E_1$  と  $a_0$  を求めよ。
8. 水素原子の基底状態の波動関数  $\varphi_{100}$  と動径方向の確率密度分布  $r^2 |\varphi_{100}|^2$  を図示し、ボーア半径  $a_0$  の物理的意味を述べよ。