

1 水素原子の電子軌道

水素は陽子一つと電子一つのみからなるもっとも単純な原子である。水素原子中の電子の運動に対する Schrödinger 方程式については、厳密解が知られており、原子の電子構造を考える上での基礎になっている。

1.1 Coulomb 力

位置 $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ に点電荷 q_1 、位置 $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ に点電荷 q_2 がある。このとき、 q_2 から q_1 にはたらく力 \mathbf{F}_{12} は次のように与えられる。

$$(1.1) \quad \mathbf{F}_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2} \frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$$

$$(1.2) \quad \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} x_1 - x_2 \\ y_1 - y_2 \\ z_1 - z_2 \end{pmatrix}$$

$$(1.3) \quad r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率と呼ばれる定数であり、 \mathbf{r}_{12}/r_{12} は力の方向を表す単位ベクトルである。一方、 q_1 から q_2 にはたらく力 \mathbf{F}_{21} は次のように与えられる。

$$(1.4) \quad \mathbf{F}_{21} = -\mathbf{F}_{12}$$

このとき、二つの点電荷の相互作用によって生じるポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は、 $r_{12} = \infty$ の場合を基準点（ゼロ）に選ぶと、次のように距離 r_{12} のみの関数として与えられる。

$$(1.5) \quad V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} = V(r_{12})$$

水素原子の電子軌道を考察する場合には、位置 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ に電荷 $-e$ の電子があり、座標原点に電荷 $+e$ の電子核があると考えると便利である。

このとき、電子にはたらく力 \mathbf{F} は次の通りである。

$$(1.6) \quad \mathbf{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}$$

$$(1.7) \quad r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

静電相互作用のポテンシャルエネルギー $V(r)$ は次の通りである。

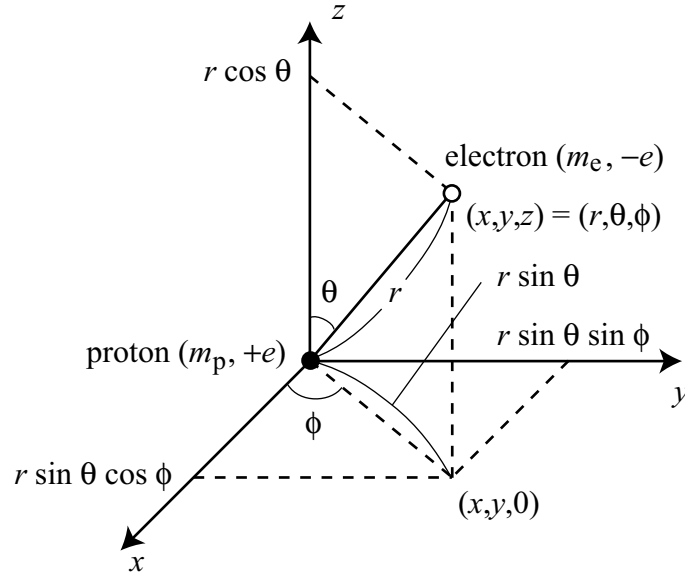
$$(1.8) \quad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

1.2 水素原子に対する Schrödinger 方程式

水素原子は質量 m_p 、電荷 $+e$ の原子核（陽子）一個と、質量 m_e 、電荷 $-e$ の電子一個からなる。陽子と電子の二体運動を重心運動部分と相対運動部分とに分離し、相対運動部分のみを考えることで電子軌道を考察できる。

相対運動は、陽子を原点に固定し、電子の質量を換算質量 μ であるとしたときの電子の運動であると見なして差し支えない。

$$(1.9) \quad \mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e}$$



Schrödinger 方程式

$$(1.10) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

ただし, Coulomb ポテンシャルは陽子と電子の距離 r で決まり, r とデカルト座標 (x, y, z) は単純な関係にないので, 球座標 (r, θ, ϕ) を用いる方が便利である。

$$(1.11) \quad x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$(1.12) \quad y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$(1.13) \quad z = r \cos \theta$$

Schrödinger 方程式の極座標表示 (ただし $\Psi(r, \theta, \phi)$ を単に Ψ と表記した)

$$(1.14) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

書き直す。

$$(1.15) \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0$$

1.3 変数分離

波動関数 Ψ を動径部分 $R(r)$ と角度部分 $Y(\theta, \phi)$ に分離する。

$$(1.16) \quad \Psi = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = RY$$

$$(1.17) \quad \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right]$$

左辺は r のみ, 右辺は θ, ϕ のみの関数なので, 両辺は定数 λ に等しいはずである。

$$(1.18) \quad \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \left[\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \lambda \right] R = 0$$

$$(1.19) \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \lambda Y = 0$$

1.4 角度部分の波動関数

角度部分の Schrödinger 方程式は，二原子分子の回転運動に対する方程式と全く同じである。したがって答えも同じでなければならない（物理化学 III 参照）。

$$(1.20) \quad Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

$$(1.21) \quad P_l^{|m|}(z) = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l^0(z)}{dz^{|m|}}$$

ただし

$$(1.22) \quad z = \cos \theta$$

$$(1.23) \quad P_l^0 = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l$$

$l (= 0, 1, 2, \dots)$ は方位量子数と呼ばれ，電子の軌道角運動量の二乗 L^2 に関係している。

$$(1.24) \quad L^2 = \hbar^2 \lambda = \hbar^2 l(l+1)$$

$m (-l \leq m \leq l)$ は磁気量子数と呼ばれ，電子の軌道角運動量の z 成分 L_z に関係している。

$$(1.25) \quad L_z = \hbar m$$

1.5 動径部分の波動関数

動径部分の波動関数は次のように与えられる（補足 A-1 参照）。

$$(1.26) \quad R_{n,l}(r) = -\sqrt{\frac{4Z^3(n-l-1)!}{a_0^3 n^4 [(n+l)!]^3}} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$(1.27) \quad \rho = \frac{2r}{na_0}$$

$$(1.28) \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

$L_k^s(\rho)$ は Laguerre の陪多項式と呼ばれ，次式で与えられる。

$$(1.29) \quad L_k^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_k(\rho)$$

$$(1.30) \quad L_k = e^\rho \frac{d^k}{d\rho^k} (\rho^k e^{-\rho})$$

$n (= 1, 2, \dots)$ は主量子数と呼ばれ，電子のエネルギー準位 E_n に関係している。

$$(1.31) \quad E_n = -\frac{w_0}{n^2}$$

$$(1.32) \quad w_0 = \frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

方位量子数 l は $0 \leq l \leq n-1$ の間の値しかとることができない。

1.6 量子数と軌道

主量子数	$n = 1, 2, 3, \dots$
方位量子数	$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
磁気量子数	$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$
軌道	s 軌道 $l = 0$
	p 軌道 $l = 1$
	d 軌道 $l = 2$
	...
記号	1s, 2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z , 3s, ...

1.7 電子の分布

位置 (r, θ, ϕ) 近傍の微小体積 $d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ の中に電子を見いだす確率を $P(r, \theta, \phi) d\tau$ として (確率密度 $P(r, \theta, \phi)$ に体積 $d\tau$ をかければ確率がでる), 確率密度 $P(r, \theta, \phi)$ は次のように与えられる。

$$(1.33) \quad P(r, \theta, \phi) = |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2$$

方向に関わりなく, 原子核から $r \sim r + dr$ の間の距離に電子を見いだす確率を $P_r(r) dr$ として

$$(1.34) \quad P_r(r) dr = r^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \sin \theta |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 d\theta d\phi dr$$

もしも $l = 0, m = 0$ (s 軌道) なら, $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ は θ, ϕ に依存しない球対称な関数 $\Psi(r)$ である。そのとき

$$(1.35) \quad P_r(r) dr = 4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 dr$$

ここで, $4\pi r^2$ は半径 r の球の表面積, $4\pi r^2 dr$ は内径 r 厚さ dr の非常に薄い球殻の体積である。

1.8 期待値の計算

物理量 A の演算子を \hat{A} とすると A の平均 $\langle A \rangle$ は

$$(1.36) \quad \langle A \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \hat{A} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$$

陽子と電子の距離の期待値 $\langle r \rangle$

$$(1.37) \quad \begin{aligned} \langle r \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \hat{r} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) r \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^3 \sin \theta |\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 \end{aligned}$$

電子の運動エネルギーの期待値 $\langle K \rangle$

$$(1.38) \quad \begin{aligned} \langle K \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \hat{K} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \right) \end{aligned}$$

ポテンシャルエネルギーの期待値 $\langle V \rangle$

$$(1.39) \quad \begin{aligned} \langle V \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \hat{V} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta \Psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \right) \end{aligned}$$

1.9 s 軌道

$l = 0$ の場合

$$(1.40) \quad Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

波動関数は角度に依存しない。したがって、軌道は球対称である。

下の図は、波動関数の角度部分のみに関する図である。



1.9.1 1s 軌道

1s 軌道の波動関数

$$(1.41) \quad \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

基底状態では 1s 軌道に 1 個の電子が入っている。

基底状態における電子と陽子の平均距離

$$(1.42) \quad \langle r \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta \Psi_{1s}^*(r, \theta, \phi) r \Psi_{1s}(r, \theta, \phi)$$

$$(1.43) \quad = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr = \frac{3}{4} a_0$$

ところで、

$$(1.44) \quad P_r(r) = 4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

$$(1.45) \quad \frac{dP_r(r)}{dr} = \frac{8r(a_0 - r)}{a_0^4} e^{-2r/a_0} = 0$$

より、電子の存在確率が最も高い距離は $r = a_0$

1.9.2 2s 軌道

2s 軌道の波動関数

$$(1.46) \quad \Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

2s 軌道には 1s 軌道になかった節がある。つまり $r = 2a_0$ のところで波動関数がゼロになる。

ns 軌道には $(n - 1)$ 個の節がある

1.10 p 軌道

$l = 1$ では, $R_{n,1}$ が共通であるような 3 つの波動関数が考えられる。

$$(1.47) \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$(1.48) \quad Y_{1,+1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{+i\phi}$$

$$(1.49) \quad Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$$

エネルギーが等しい 3 つの軌道からなる。角運動量の z 成分が異なる。

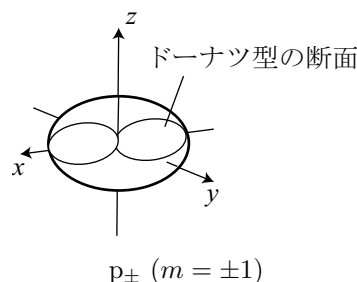
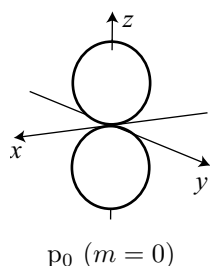
2p 軌道の波動関数

$$(1.50) \quad \Psi_{2p0} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

$$(1.51) \quad \Psi_{2p+} = \frac{r}{8\sqrt{\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{+i\phi}$$

$$(1.52) \quad \Psi_{2p-} = \frac{r}{8\sqrt{\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi}$$

p_0 は z にダンベルを突き刺した形。 p_{\pm} は z 軸の周りのドーナツで、右回りと左回り。



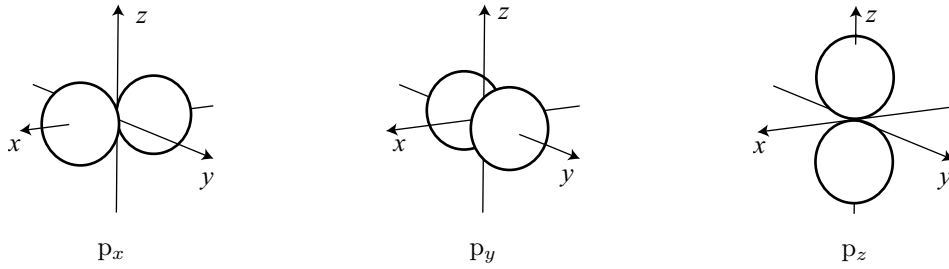
上に書いた形は、化学で通常用いる p 軌道の形と異なる。これは、p 軌道が 3 重に縮退していることと関係がある。 N 重に縮退している軌道の波動関数は、一次独立で互いに直交している N 個の関数である。ところで、その N 個の関数の線形結合でできた関数は全て着目しているハミルトニアン固有関数であり、同じエネルギー固有値を持っている。これは、一次独立で互いに直交している N 個の関数の組み合わせが無数に考えられることを意味している。つまり、縮退した準位の波動関数には、数学的に複数の表現があり、どれも同等の意味を持っている（どれが正しいとか、どれが誤りということはない）。ただし、ある関数の「組み合わせ」を使うということが重要。水素原子の 2p 軌道の場合、式 (1.50) ~ (1.52) の組み合わせが一つの可能性である。この組み合わせは、量子数 n, l, m の決め方から自然に導かれる。しかし、複素関数なので絵画的なイメージが描きにくく、化学結合の幾何学的な説明に用いるのには不便である。そこで、次のような関数を定義する。

$$(1.53) \quad \Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p+} + \Psi_{2p-}) = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$$

$$(1.54) \quad \Psi_{2py} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (\Psi_{2p+} - \Psi_{2p-}) = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$$

$$(1.55) \quad \Psi_{2pz} = \Psi_{2p0} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a_0^5}} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

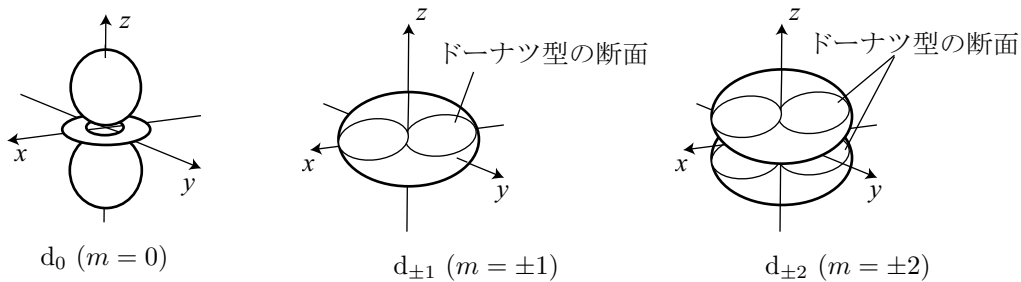
式 (1.53) ~ (1.55) の組み合わせが、化学でなじみ深い $2p_x, 2p_y, 2p_z$ の表現である。



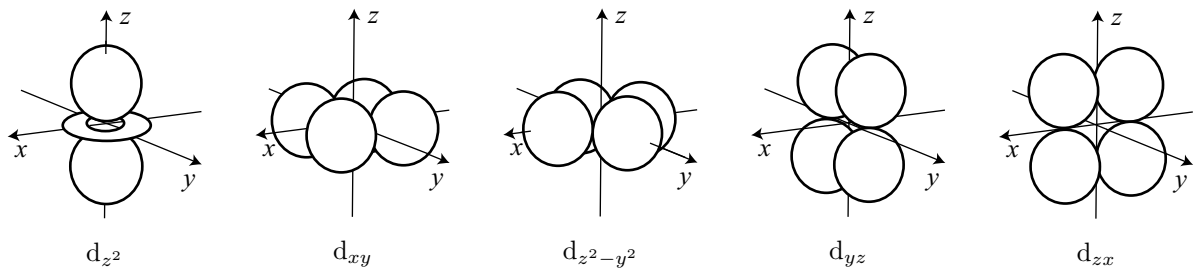
式 (1.50) ~ (1.52) または式 (1.53) ~ (1.55) のどちらの表現を用いても 2p 軌道には原点に節があることがわかる。

1.11 d 軌道

これにも 2 つの考え方がある
角運動量の z 成分による分類



軌道の形による分類



演習問題

- 1-1. 陽子 1 つと電子 1 つからなる系について。
 - (1) 全体の Schrödinger 方程式をかけ。
 - (2) 重心運動と相対運動の部分に分離せよ。
 - (3) 相対運動の部分を実座標で表せ。
- 1-2. R_{10} と R_{31} とが実際に水素原子の波動関数に対する Schrödinger 方程式の動径部分を満足することを示せ。
- 1-3. 水素と重水素で基底状態エネルギーは何 cm^{-1} 違うか。
- 1-4. 水素原子の $n = 1$ の状態について。
 - (1) 電子が Bohr 半径以内にいる確率を計算せよ。また Bohr 半径の 2 倍以内の場合も計算せよ。
 - (2) その距離以内に電子を見いだす確率が 90 % であるような距離を計算せよ。
- 1-5. 水素原子の主量子数 n が 1 から 3 までの全ての定常状態について。
 - (1) 波動関数を書き下せ。

- (2) エネルギー, 角運動量の絶対値, 角運動量の z 成分を書け。
 (3) ポテンシャルエネルギーの期待値を計算せよ。
 (4) 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとの間にはどのような関係があるか。これは, 量子力学的ヴィリアル定理の一例である。

1-6. 次のような三次元ポテンシャル中の質量 m の粒子の運動について。

$$(1.56) \quad V(r) = \begin{cases} 0 & \text{at } r < a \\ \infty & \text{at } r \geq a \end{cases}$$

- (1) Schrödinger 方程式を書け。
 (2) 変数分離して波動関数とエネルギー準位を求めよ。 $P(r) = rR(r)$ を使え。
- 1-7. 陽子と電子が三次元空間ではなく二次元平面上のみを運動するとした場合について。
 (1) Schrödinger 方程式を書け。
 (2) 変数分離して波動関数とエネルギー準位を求めよ。
 (3) 平面上の軌道のみを電子が運動する Bohr モデルの妥当性について考察せよ。
- 1-8. 互いに直交している二つの規格化された波動関数 $\phi(x)$ と $\psi(x)$ がある。どちらも同じハミルトニアン \hat{H} の固有関数であり, エネルギー固有値は E で等しい。また, $\Phi(x) = A[\phi(x) + \psi(x)]$ 及び $\Psi(x) = B[\phi(x) - \psi(x)]$ であるとする。ただし, A, B は定数である。
 (1) $\phi(x)$ と $\psi(x)$ とがそれぞれ規格化されているとはどういう意味か。式で表せ。
 (2) $\phi(x)$ と $\psi(x)$ が直交しているとはどういう意味か。式で表せ。
 (3) $\phi(x)$ と $\psi(x)$ とがそれぞれハミルトニアン \hat{H} の固有関数であり, エネルギー固有値が E であるとはどういう意味か。式で表せ。
 (4) $\Phi(x)$ と $\Psi(x)$ がどちらも \hat{H} の固有関数であり, エネルギー固有値が E であることを示せ。
 (5) $\Phi(x)$ と $\Psi(x)$ とが直交していることを示せ。
 (6) $\Phi(x)$ と $\Psi(x)$ とがそれぞれ規格化されているとして A, B を求めよ。
- 1-9. 横軸に陽子からの距離 r をとって, $1s, 2s, 3s$ 軌道の波動関数をグラフに表せ。
- 1-10. 水素原子の p 軌道の波動関数について。
 (1) $p_+, p_-, p_0, p_x, p_y, p_z$ のうち直交している組み合わせはどれか。
 (2) $p_+, p_-, p_0, p_x, p_y, p_z$ の角運動量 z 成分の期待値を求めよ。
- 1-11. $2p_z$ 軌道で電子を見いだす確率が最も高いのはどの位置か。
- 1-12. $1s, 2s, 3s, 2p_z$ の各軌道について, 原子核の位置における電子の存在確率密度を計算せよ。
- 1-13. $3s, 3p_z$ の各軌道について, 波動関数がゼロになる位置 (節) を求めよ。
- 1-14. $1s, 2s$ の各軌道について, 半径 r から $r + dr$ の球殻内に電子を見いだす確率が最も大きくなる r を求めよ。
- 1-15. 水素原子について。
 (1) $n = 1$ の場合に r, r^2, r^{-1} の期待値を計算せよ。
 (2) $n = 2, l = 0$ の場合に r, r^2, r^{-1} の期待値を計算せよ。
- 1-16. 水素原子中の電子の位置の期待値について。
 (1) $2p_+, 2p_0, 2p_-$ 軌道について r の期待値を計算せよ。
 (2) p 軌道の r の期待値について次の式を導け。

$$(1.57) \quad \langle r_{nl} \rangle = \frac{a_0}{2} [3n^2 - l(l+1)]$$

- (3) p 軌道の r の分散の期待値を表す式を導け。

1-17. 水素原子中の電子の運動量の動径成分の演算子は次のように与えられる。

$$(1.58) \quad \hat{p}_r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

1s, 2s, 3s, 2p_z の各軌道について, p_r と p_r^2 の期待値を計算せよ。

1-18. 1s, 2s, 3s, 2p_z の各軌道について, 陽子と電子の間に働く力の期待値を計算せよ。

1-19. 光吸収による電子遷移について, 遷移モーメント \vec{R} の x 成分は次のように与えられる。

$$(1.59) \quad R_x = \int \Psi^*(n, l, m) \mu_x \Psi(n', l', m') d\tau = -e \int \Psi^*(n, l, m) x \Psi(n', l', m') r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

μ_x は双極子モーメント μ の x 成分, e は電気素量である。 y, z 成分も同様に書ける。分子の場合には回転振動準位も関係するが, ここでは考えないことにする。

(1) 水素原子のエネルギー準位から Rydberg 定数を計算せよ。

(2) 1s \rightarrow 2s の遷移は許されるか。ただし $\vec{R} = 0$ の遷移は許されない。

(3) 1s \rightarrow 2p_x の遷移は許されるか。