2006.5.29

# 物理化学 IV（加藤将樹） 宿題レポート　その２

途中の過程も書くこと．紙面が足りない場合はレポート用紙等を付け足してホッチキス等で綴じること．

（締め切り：次回授業 (6/5) 開始時に集めます）

**問題** テキスト p.192∼193 の 2003 年度物理化学演習 II 小テスト第 11 回を解答しなさい．

# 物理化学 IV（加藤将樹） 宿題レポート　その 2 (解答例)

原子単位は次のようになる．

$$m_e = 1,\ e = 1,\ \hbar = 1,\ 4\pi\varepsilon_0 = 1$$

このとき，水素原子の 1s 軌道の波動関数

$$\psi^\circ = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

にラプラシアンを働かせる．1s 軌道の波動関数は，$r$ のみの関数であるから，ラプラシアンは次のようになる．

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d}{dr}\right)$$

よって，

$$\begin{aligned}
\nabla^2\psi^\circ &= \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\right)\\
&= \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-r^2\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\right)\\
&= \frac{1}{r^2}\left(-2r + r^2\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\\
&= \left(-\frac{2}{r}+1\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}
\end{aligned}$$

ここから

**(a)**

$$\nabla^2\psi^\circ = \left(-\frac{2}{r}+1\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$$

また，式 (1) のハミルトニアンを働かせると

$$\begin{aligned}
\hat{H}^\circ\psi^\circ &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right)\psi^\circ\\
&= -\frac{1}{2}\nabla^2\psi^\circ - \frac{1}{r}\psi^\circ\\
&= -\frac{1}{2}\left(-\frac{2}{r}+1\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} - \frac{1}{r}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}
\end{aligned}$$

ここから

**(b)**

$$\hat{H}^\circ\psi^\circ = -\frac{1}{2}\psi^\circ$$

ハミルトニアン $\hat{H}^\circ$，波動関数 $\psi^\circ$，エネルギー準位 $E^\circ$ の関係は次の通りである．

**(c)**

$$\hat{H}^\circ\psi^\circ = E^\circ\psi^\circ$$

よって，比較すると

**(d)**

$$E^\circ = -\frac{1}{2}$$

となる．

つぎに，ヘリウムカチオンについて考察する．波動関数に摂動がない場合，$E' = \langle H' \rangle$ を $\psi^\circ$，$\hat{H}'$ とブラケットで表すと次のように書ける．

**(e)**

$$E' = \langle \psi^\circ | \hat{H}' | \psi^\circ \rangle$$

よって，ヘリウムカチオンの 1s 軌道について，$\psi^\circ$ が式 (2) で，$\hat{H}'$ が式 (5) で与えられるとき $E'$ を求めると

$$\begin{aligned}
E' &= \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\psi^{\circ *}\hat{H}'\psi^\circ r^2\sin\theta drd\theta d\phi\\
&= \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\times\left(-\frac{1}{r}\right)\times\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}r^2\sin\theta drd\theta d\phi
\end{aligned}$$

よって，**(f)**

$$\begin{aligned}
&= \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} -\frac{r\sin\theta}{\pi}e^{-2r}drd\theta d\phi\\
&= \int_{r=0}^{\infty} -\frac{r}{\pi}e^{-2r}dr\int_{\theta=0}^{\pi}\sin\theta d\theta\int_{\phi=0}^{2\pi}d\phi
\end{aligned}$$

よって，**(g)**

$$= \int_{r=0}^{\infty} -4re^{-2r}dr$$

公式から

$$= -4\times\frac{1!}{2^{1+1}}$$

よって，

**(h)**

$$E' = -1$$

よって，一次摂動の範囲内での計算されたエネルギーは

**(i)**

$$E = -\frac{1}{2} - 1 = -\frac{3}{2}$$

である．

ヘリウムカチオンの基底状態波動関数について，一次摂動部分は次のように書ける．

$$\psi^\circ = \sum_n \sum_l \sum_m C(n,m,l)\psi^\circ(n,m,l)$$

この式における $C(n,m,l)$ は次のように与えられる．

$$C(n,m,l) = \frac{\langle \psi^\circ(n,m,l)|\hat{H}'|\psi^\circ(1,0,0)\rangle}{E^\circ(1,0,0) - E^\circ(n,m,l)} \quad \cdots [1]$$

この式において，ヘリウムカチオンの 1s 軌道の一次摂動波動関数について $C(2,0,0)$ を具体的に求めてみる．

$$\psi^\circ(2,0,0) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}(2-r)e^{-r/2}$$

である．ここで，[1] の分子のみ計算する．

$$\begin{aligned}[1] \text{の分子} = \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{32\pi}}(2-r)e^{-r/2} \\ \times \left(-\frac{1}{r}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}r^2\sin\theta dr d\theta d\phi\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{r=0}^{\infty} \frac{1}{4\pi\sqrt{2}}(r^2-2r)e^{-3r/2}dr \int_{\theta=0}^{\pi}\sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \\
&= \int_{r=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2}}(r^2-2r)e^{-3r/2}dr \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{2!}{(3/2)^{2+1}} - 2\times\frac{1!}{(3/2)^{1+1}}\right) \\
&= -\frac{4\sqrt{2}}{27}
\end{aligned}$$

よって，これらから

**(j)**

$$\frac{1}{4\pi\sqrt{2}}(r^2-2r)e^{-3r/2}\sin\theta$$

**(k)**

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(r^2-2r)e^{-3r/2}$$

**(l)**

$$-\frac{4\sqrt{2}}{27}$$

である．そして，$E(2,0,0) = -\dfrac{1}{8}$ より

$$C(2,0,0) = \frac{-\dfrac{4\sqrt{2}}{27}}{-\dfrac{1}{2} - \left(-\dfrac{1}{8}\right)}$$

**(m)**

$$C(2,0,0) = \frac{32\sqrt{2}}{81}$$

ここで，摂動法で得られた結果を厳密な結果と比較する．ヘリウムカチオンのハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{2}{r}$$

そして，ヘリウムカチオンの 1s 軌道の波動関数は次にように与えられる．

$$\psi = Ae^{-2r}$$

この規格化定数を求める．

$$\begin{aligned}
1 &= A^2 \int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{-2r}\times e^{-2r}r^2\sin\theta dr d\theta d\phi \\
&= A^2 \int_{r=0}^{\infty} r^2 e^{-4r}dr \int_{\theta=0}^{\pi}\sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \\
&= A^2 \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 e^{-4r}dr \\
&= A^2 \frac{4\pi\times 2!}{4^{2+1}}
\end{aligned}$$

ここから，

**(n)**

$$e^{-4r}r^2\sin\theta$$

**(o)**

$$4\pi r^2 e^{-4r}$$

**(p)**

$$\frac{\pi}{8}$$

**(q)**

$$A = \sqrt{\frac{8}{\pi}}$$

また，この波動関数にラプラシアンを働かせると，ラプラシアンは **(a)** を求めたときと同様に

$$\begin{aligned}
\nabla^2\psi &= \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}Ae^{-2r}\right) \\
&= \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-2r^2Ae^{-2r}\right) \\
&= \frac{1}{r^2}\left(-4r+4r^2\right)Ae^{-2r} \\
&= \left(-\frac{4}{r}+4\right)Ae^{-2r}
\end{aligned}$$

よって，

**(r)**

$$\nabla^2\psi = A\left(-\frac{4}{r}+4\right)e^{-2r}$$

したがって，この波動関数にラプラシアンを働かせると

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{2}{r}\right)\psi \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2\psi - \frac{2}{r}\psi \\ &= -\frac{1}{2}\left(-\frac{4}{r}+4\right)Ae^{-2r} - \frac{2}{r}Ae^{-2r} \\ &= A\times\left(-2e^{-2r}\right) \\ &= -2\psi\end{aligned}$$

よって，**(s)**

$$-2e^{-2r}$$

**(t)**

$$E=-2$$