物理化学IV（加藤将樹） 小テスト　第1回　解答 　　2006.5.8

持ち込み物件：配布プリント p.4

注意：問題用紙の余白を下書きや計算等に使用し，解答用紙には清書のみを記入すること。

陽子と電子の静電ポテンシャル $V(r)$ は，次のように表される．

(a)

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

陽子の質量を m_p, 電子の質量を m とすると換算質量 μ は次のようになる．

$$\mu = \frac{m_p m}{m_p + m} = \frac{m}{1 + \dfrac{m}{m_p}}$$

このとき，$m_p \to \infty$ にすると，換算質量は

(b)

$$\mu = m$$

となる．(1) 式において，$\Psi = R(r)Y(\theta,\phi)$ とおいて変数分離を行い，両辺に r^2/RY をかけると右辺は，

(c)

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]$$

となる．

次に 2s 軌道の場合,

(d) 主量子数 $n = 2$　**(e)** 方位量子数 $l = 0$

なので，プリント p.4 から

(f)

$$R_{2\mathrm{s}} = R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$$

である．$P(\rho)d\rho = a_0^3\rho^2|R(\rho)|^2 d\rho$ であるから，積分公式を使い計算すると

$$\begin{aligned}
\langle\rho\rangle_{2\mathrm{s}} &= \int_0^\infty \rho P(\rho)d\rho \\
&= \int_0^\infty \rho \times a_0^3\rho^2\left|\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}\right|^2 d\rho \\
&= \int_0^\infty a_0^3\rho^3\frac{1}{8}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3(2-\rho)^2 e^{-\rho}d\rho \\
&= \frac{1}{8}\int_0^\infty (4\rho^3 - 4\rho^4 + \rho^5)e^{-\rho}d\rho \\
&= \frac{1}{8}\left(4\times\frac{3!}{1^{3+1}} - 4\times\frac{4!}{1^{4+1}} + \frac{5!}{1^{5+1}}\right) \text{（公式より）}
\end{aligned}$$

よって,

(g)

$$\langle\rho\rangle_{2\mathrm{s}} = 6$$

ボーア半径 (7) 式から,

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \iff \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\hbar^2}{ma_0}$$

ここから $r = a_0\rho$ を使うと

(h)

$$V(r) = -\frac{\hbar^2}{ma_0 r} = -\frac{\hbar^2}{ma_0^2\rho}$$

よって，(9) 式から

$$\begin{aligned}
\langle V\rangle &= \int_0^\infty V(r)P(\rho)d\rho \\
&= \int_0^\infty -\frac{\hbar^2}{ma_0^2\rho}\times a_0^3\rho^2\frac{1}{8}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3(2-\rho)^2e^{-\rho}d\rho \\
&= -\frac{\hbar^2}{8ma_0^2}\int_0^\infty (4\rho - 4\rho^2 + \rho^3)e^{-\rho}d\rho \\
&= -\frac{\hbar^2}{8ma_0^2}\left(4\times\frac{1!}{1^{1+1}} - 4\times\frac{2!}{1^{2+1}} + \frac{3!}{1^{3+1}}\right)
\end{aligned}$$

よって

(i)

$$\langle V\rangle = -\frac{\hbar^2}{4ma_0^2}$$

今度は，2s 軌道のエネルギーを求める．

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial\rho}{\partial r}\frac{\partial}{\partial\rho}$$

と表されることから．$\rho = r/a_0$ より

(j)

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{a_0}\frac{\partial}{\partial\rho}$$

を使い ∇^2 の 1 項に直接代入すると,

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = \frac{1}{a_0^2\rho^2}\frac{1}{a_0}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(a_0^2\rho^2\frac{1}{a_0}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)$$

よって,

(k)

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = \frac{1}{a_0^2}\left[\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\right)\right]$$

$\Psi_{\mathrm{2s}}(\rho,\theta,\phi) = R_{\mathrm{2s}}(\rho)Y_{0,0}(\theta,\phi)$ と書ける．ここで，$Y_{0,0} = \sqrt{1/(4\pi)}$ の定数であるから，Ψ_{2s} は ρ についてのみの関数である．よって，∇^2 は (14) 式になるので

$$
\begin{aligned}
\nabla^2\Psi_{\mathrm{2s}} &= \frac{1}{a_0^2}\left[\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\right)\right]\Psi_{\mathrm{2s}} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\left[\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\right)\right]\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}\times\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^2\left(\frac{\partial}{\partial\rho}(2-\rho)e^{-\rho/2}\right) \\
&= \frac{1}{a_0^2}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^2\left(-2+\frac{1}{2}\rho\right)e^{-\rho/2} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\rho^2}\left[-4\rho+\frac{3}{2}\rho^2+\left(-\frac{1}{2}\right)\times\left(-2\rho^2+\frac{1}{2}\rho^3\right)\right]e^{-\rho/2} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\rho^2}\left(-4\rho+\frac{5}{2}\rho^2-\frac{1}{4}\rho^3\right)e^{-\rho/2} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{4\rho}\left(-16\rho+10\rho^2-\rho^2\right)e^{-\rho/2} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{4\rho}(2-\rho)(\rho-8)e^{-\rho/2} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\frac{(\rho-8)}{4\rho}\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2} \\
&= \frac{1}{a_0^2}\frac{(\rho-8)}{4\rho}\Psi_{\mathrm{2s}}
\end{aligned}
$$

よって，

(l)

$$\nabla^2\Psi_{\mathrm{2s}} = \frac{1}{a_0^2}\frac{(\rho-8)}{4\rho}\Psi_{\mathrm{2s}}$$

また全エネルギーは，**(h)**, **(l)** からハミルトニアンの固有値を計算すればよい．

$$
\begin{aligned}
\hat{H}\Psi_{\mathrm{2s}} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_{\mathrm{2s}} + V(r)\Psi_{\mathrm{2s}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{(\rho-8)}{4\rho a_0^2}\Psi_{\mathrm{2s}} - \frac{\hbar^2}{ma_0^2\rho}\Psi_{\mathrm{2s}} \\
&= -\frac{\hbar^2}{8ma_0^2}\Psi_{\mathrm{2s}}
\end{aligned}
$$

よって，

(m)

$$E = -\frac{\hbar^2}{8ma_0^2}$$

全エネルギー E には，$E = \langle K\rangle + \langle V\rangle$ が成り立つから，**(i)**, **(m)** より

$$-\frac{\hbar^2}{8ma_0^2} = \langle K\rangle - \frac{\hbar^2}{4ma_0^2} \iff \langle K\rangle = \frac{\hbar^2}{8ma_0^2}$$

ここから

(n)

$$\langle K\rangle = -\frac{1}{2}\langle V\rangle$$

これをビリアル定理という．