

【スライドの解説】

● 2

これは前回までのおさらいです。シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ の形の式で、

一次元の井戸型ポテンシャルでは $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$ のハミルトニアン（演算子）となり、その

固有関数（波動関数）は $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$ 、固有値（エネルギー固有値）は、 $E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}$ とな

ります【前回授業スライド 7】。これを三次元に拡張すると、三次元の井戸型ポテンシャルでは

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)$ のハミルトニアン（演算子）となり複雑になりますが、

解き方は一次元の場合と同様（式を変形して軸ごとの関数に分け、波動関数はその積を、固有値はそれらの和を取る）で、結論としてその固有関数（波動関数）は

$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$ 、固有値は $E = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$ となります【前

回授業スライド 5・13-15】。ここまで導きましたので、それでは実際の原子をモデルとした系へと発展させましょう。そこで最も単純化された実在原子として、水素原子（陽子1個・電子1個。中性子なし）を用いた系に発展させます。

なお、以降の内容では、実在の原子で各量子数の条件でのシュレーディンガー方程式を解くこと等を想定しますが、その導入についてはこの講義で全て触れることは困難（それだけで半期の講義を要する上に、やや複雑な物理数学を必要とするため）なことから、途中を省略した展開後の結果に触れる進行形式となることを御了承願います。なお自分でその解法を是非学びたいという方は、量子化学よりもさらに理論的かつ構築的な「量子力学」分野を詳細に含んだ優れた書籍がありますので、そちらをお薦めします。【例：大野公一 著、量子化学(物理化学入門シリーズ)、岩波書店、1996。】

● 3

まずその前に、前回の講義で導いた、三次元の井戸型ポテンシャルの固有関数（波動関数）

$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$ を規格化しましょう。前回と同様に、一次元では

$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx$ を求め、0であれば直交し、1であれば規格化されます（波動関数は、粒子の存在確率を意味します）【前回授業スライド 10-12】。

三次元での波動関数の規格化は、 $\int_0^a \int_0^b \int_0^c |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ (x, y, z 3方向の積分) の式となります。

これを解くと、
$$\int_0^a \int_0^b \int_0^c |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = \frac{8}{abc} \cdot \int_0^a \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} dx \cdot \int_0^b \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b} dy \cdot \int_0^c \sin^2 \frac{n_z \pi z}{c} dz$$
$$= \frac{8}{abc} \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{b}{2} \cdot \frac{c}{2} = 1$$
（解き方は前回講義でも用いた $\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} + C$ 【前回授業スライド6】の式を用い、 $\sin n\pi = 0$ の項が消去できることを使います。）となり、規格化されることがわかります。

一方で、固有値（エネルギー固有値） $E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$ についても考えてみましょう。

三次元の場合は、量子数 n が3通り (n_x, n_y, n_z) 存在します。いま、ここではモデルを単純化するため、 $a = b = c$ （立方体の井戸型ポテンシャル）の場合を用いて考えるとします。

● 4

固有値（エネルギー固有値）は、 $a = b = c$ （立方体の井戸型ポテンシャル）とした場合は、

$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ の式にまとめられ、 (n_x, n_y, n_z) の二乗和に比例することになります。

いま、 n_x, n_y, n_z はいずれも自然数ですので、その二乗和は小さい順に、 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 3, 6, 9, 11, 12 \dots$ の順となります。

このとき、 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 3$ の場合は $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$ の場合のみですが、

$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 6$ の場合は、 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ の3通りあります。同様に、

$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 9$ の場合は、 $(n_x, n_y, n_z) = (2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$ の3通りあります。また、

$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 11$ の場合は、 $(n_x, n_y, n_z) = (3, 1, 1), (1, 3, 1), (1, 1, 3)$ の3通りあります。

このように、異なる状態が同じエネルギーの値にあるとき、エネルギー準位が「縮重」または「縮退」している、といいます。この用語は、電子と軌道のエネルギーを示す場合において、軌道のエネルギー準位について説明する際に頻出の用語（複数の状態が同じエネルギー準位に並ぶ場合など）でもあります。

● 5

さて、ここから「水素原子のモデル」へと進みますが、その前に準備しておきたい点です。

その一つは、これまでの空間座標系については、すべて x, y, z 軸を基にした「直交座標（デカルト座標）」によって式を組み立ててきました。これを、別の座標系である「極座標（三次元の場合は球座標ともいいます）」に置き換えて表現する場合があります。それは、円運動や球面の運動を示すとき、力の方向が軸方向に一定とは限らない場合などには、二次元では円運動、三次元では球面の運動を示すときに「動径」（原点からの距離 r ）とその角度（三次元の場合、動径 r の空間位置が $x-y$ 平面上で x 軸となす角度を「方位角」 ϕ 、 $x-y$ 平面と離れて z 軸となす角度を「極角」 θ ）を変数として示す方法です。二次元の場合は、方位角を用いず $x-y$ 平面上で動径 r と 極角 θ の二つの変数になり

ます。

いま、ここでは三次元を考えます。この場合、先の「極座標（球座標）」について地球に例えると、地球の重心を原点 0 とします。赤道が x - y 平面、北極と南極を結ぶ直線を z 軸とします。地球上のある 1 点を極座標で示すとする、その点と地球の中心の距離（＝球の半径）が動径 r 、その位置から赤道面に下した成分が x 軸と（赤道面上で）なす角が方位角 ϕ （地球で例えると、「経度」に相当）、北極となす角が極角 θ （「緯度」に相当）にあたります。このように、球面で運動する場合については動径 r を一定とした（角度のみの）2 変数で考えることができるため、式を立てるのが容易になる利点があります。

この極座標の場合の、直交座標との互換のための式を、以下に列挙します。

【極座標から直交座標へ】

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

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

$$z = r \cos \theta$$

【直交座標から極座標へ】

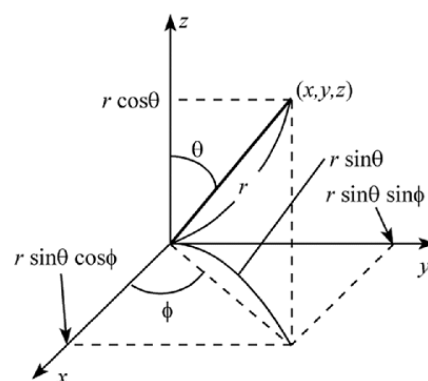
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\sin \phi = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

$$\cos \phi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$



● 6

なお、極座標の場合、3 変数にはそれぞれ制約があります（ $-\infty$ から ∞ までの値を取りうるわけではありません）。

- ・ 動径 r については、 $0 \leq r \leq \infty$ （負の値はない）
- ・ 極角 θ については、 $0 \leq \theta \leq \pi$ （負値および半周 π を超える値はない）
- ・ 方位角 ϕ については、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ （負値および一周 2π を超える値はない）

さて、ここで以前の授業で登場した、水素原子の場合の（陽子を中心とした）電子の周回軌道についての話です【第 1 回スライド 6】。ボーアの原子モデルで触れましたが、電子は陽子との間をクーロン力

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ で引き合い、同じ力で遠心力 $\frac{mv^2}{r}$ が働いた状態でつりあって周回軌道を回転運動

しています。この話が、水素原子のモデルにこれまでの考え方を適用する際に（この後）出てきますので、思い出しておいて頂きたい内容です。

● 7

もう一つ、この後で使う「**ラプラシアン**」(∇ : ナブラ) についてです。これは三次元の式での演算子としてよく用いられ、 $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ で示されます。従って、 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ になります。この演算子を使うと、前回授業で出ました三次元の井戸型ポテンシャルについて、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ の演算子 $\hat{H}$ の項、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)$$

は、 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を代入し、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z)$ の形に置き換えられます。

この ∇ はラプラシアン (ラプラス演算子) と言われ、シュレーディンガー方程式を三次元で示す際に極めてよく登場する演算子です。また、この後の式でも登場します。

なお、途中の式の展開をここでは省きますが、このラプラシアン (ラプラス演算子) を直交座標から極座標に置き換えた場合、今回授業の **スライド 5** で示した式を演算子に代入して展開すると x, y, z の3変数から r, ϕ, θ の3変数に置き換えられ、次のようなやや複雑な式となります。

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

この式については今回の **授業のスライド 16** でも登場しますが、直交座標系から極座標系に移行する場合の三次元の変換 (体積要素の変換) 式は、 $dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ (極座標のヤコブ行列を解いた「ヤコビアン」の計算より) で示されることによります。

● 8

それでは、水素原子のシュレーディンガー方程式へと入ります。

スライド 6 でも触れましたが、もう御存知の通り、水素原子 (中性子のない原子。同位体はここでは考えない) は陽子に対して一定の距離を電子が球面に周回して安定化しています。この場合、「水素原子の全エネルギー」は、「陽子の運動エネルギー」+「電子の運動エネルギー」+「陽子と電子との間に働くクーロンポテンシャルエネルギー」の3つの和となります。

ここで、シュレーディンガー方程式におけるハミルトニアン $\hat{H}$ は、これまでも展開してきたことと重複しますが、いわゆる全エネルギーを演算子化したもの ($\hat{H}\psi = E\psi$ より、全エネルギーの固有値が E であれば、それに相当する演算子の項が $\hat{H}$ に相当) と解釈できますので、先の3つの和を演算子の和とすると、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + U(r)$ と示すことができます。なお、この場合の

クーロンポテンシャル (エネルギー) $U(r)$ は、 $U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (**スライド 6** でも示した通り。ただし負になります) と示されます。

● 9

ここで、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + U(r)$ の式のうち、「陽子の運動エネルギー」 ($-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_1^2$ の項) については、電子と比べて約 1840 倍の質量をもつことから、電子の運動に比べて十分遅い (= 陽子の運動エネルギーは無視できるほど小さい) と仮定し、このエネルギー項を 0 に近似します。さらに、陽子は動いていないものとして座標の原点に置き、電子の運動を解釈することが可能であると近似します。このような近似を、「ボルン-オッペンハイマー近似」といいます。

なおこの名前について、ボルンはもう言うまでもありません、前回授業の「ボルンの解釈」のボルンです。オッペンハイマーは「原爆の父」としても知られ、アメリカでの原子爆弾開発を目指すマンハッタン計画の中心的役割を果たした理論物理学者です。

よって、ハミルトニアンは $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r)$ の単純な式で示されることになります。これを用いた水素原子のシュレーディンガー方程式は、極座標【スライド 7】を用いて

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} + U(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

と導かれます。このままでは解釈しにくいので、さらに簡単にしましょう。

● 10

水素原子のシュレーディンガー方程式【スライド 9】について、両辺に $2mr^2$ をかけて整理すると、($\psi(r, \theta, \phi)$ を ψ と簡略化)

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi - \hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \right\} + 2mr^2 (U(r) - E) \psi = 0$$

となります。この式を見ると、

・ 第 1 項目 $-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi$ と、第 3 項目 $2mr^2 (U(r) - E) \psi$ については動径 r の関数となっていますが、角度成分 (θ, ϕ) の関数にはなっていません。

・ 第 2 項目 $-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \right\}$ については逆に、角度成分 (θ, ϕ) の関数のみで、動径 r の関数を含みません。

そうであれば、変数を分離して、動径の関数を $f(r)$ 、角度の関数を $g(\theta, \phi)$ とそれぞれ置き、 $\psi(r, \theta, \phi) = f(r) \cdot g(\theta, \phi)$ として分割して扱しましょう。よってこの式を上記 (スライド 10 の最初の式) に代入し、両辺を $f(r) g(\theta, \phi)$ で割ると、次の式となり変数分離されます。

$$-\hbar^2 \frac{1}{f(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) - \hbar^2 \frac{1}{g(\theta, \phi)} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right\} + 2mr^2 (U(r) - E) = 0$$

よって、第1項目と第3項目を「距離(動径)の方程式」、第2項目を「角度方向の方程式」としてまとめ、**「距離の方程式 $f(r)$ 」 = 「角度の方程式 $g(\theta, \phi)$ 」 = c** という式として以降、それぞれの展開から最終的に固有関数（波動関数）および固有値（エネルギー固有値）を求める方法を用います。

● 11

ではまず、**「角度の方程式 $g(\theta, \phi)$ 」** から求められる、固有関数（波動関数）および固有値（エネルギー固有値）です。角度の成分におけるシュレーディンガー方程式は、

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right\} g(\theta, \phi) = c g(\theta, \phi)$$

となり、ハミルトニアンは $\hat{H} = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial g(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right\}$ となります。

このハミルトニアンは、実は「三次元の各運動量演算子」としてよく知られている形の演算子です。

その一般解は、二つの量子数 l, m が関与する波動関数（固有関数）となるため、これを **$Y_l^m(\theta, \phi)$**

と示し、「**球面調和関数**」とよびます。なお、量子数 l は正の整数値をとり、量子数 m は $-l$ から l までの整数値をとります。（よって、 m は l に依存する量子数ですので、添え字を右上に付与してあります。）

さらに、固有値(c)は、 **$c = \hbar^2 l(l+1)$** の式で与えられます。

なお、この授業ではこれらの式の誘導は省きますが、**球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$** は二つの量子数 l, m

によってその形状が変わることが特徴です。**スライド 11・12** の右下には、具体的な**球面調和関数**

$Y_l^m(\theta, \phi)$ の波動関数の式を例として示しています。一例を挙げると、 Y_0^0 ($l=0, m=0$) の場合は角

度成分の式が $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ と定数を示しますが、他の場合はすべて角度成分(θ, ϕ)の関数となっていることがわかります。

● 12

では、このそれぞれの**球面調和関数**（波動関数の角度成分）は何を意味するか、**スライド 13** で図示

された波形の形から評価しましょう。前のスライドで触れた $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ の場合は、球面調和関数の

形状が球となり、方向性がない（位相も1通りのみ）ことがわかります。他の場合はすべて色分けされた位相の正と負の領域が存在し、方向性を有します。このとき、球面関数はすべて角度成分(θ, ϕ)の関数が三角関数として含まれていることになり、これが方向性の要素となることがわかります。

もうお気づきの方にはイメージができておられるのではと想像いたしますが、これが電子と軌道を

考える場合の「軌道の形」につながる要素となります（距離の要素を無視した形）。詳細は次週触れる予定ですが、このような形で軌道の形が説明されることを念頭に置いていただければと思います。

● 13

さて今度は、もう一方の「距離の方程式 $f(r)$ 」の場合です。先の「角度の方程式 $g(\theta, \phi)$ 」の場合と同様に固有関数（波動関数）および固有値（エネルギー固有値）を求めますが、既に固有値(c)は、

$c = \hbar^2 l(l+1)$ と与えられています【スライド 11】ので、これを用いることができます。

距離（動径）の成分における方程式は、
$$-\hbar^2 \frac{1}{f(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right) + 2mr^2 (U(r) - E) = -c$$
 となるので、これに $c = \hbar^2 l(l+1)$ を代入し、さらに両辺を $\frac{f(r)}{2mr^2}$ 倍して変形すると、シュレーディンガー

方程式の形
$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\} f(r) = E f(r)$$
 となります。この式のハミルト

ニアン
$$\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\}$$
 は、「動径方向の運動エネルギー(r の関数)」

＋「角度方向の運動エネルギー(r, l の関数)」＋「クーロンポテンシャルエネルギー」の和となっていることがわかります。このシュレーディンガー方程式の一般解は、二つの量子数 n, l が関与する波動関数（固有関数）となるため、これを $R_{n,l}(r)$ と示します。なお、量子数 n は自然数を取り、量子数 l とは独立した値となります（そのため、添え字を右下に並べています）。さらに、固有値は

$$E (= E_n) = \frac{-me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$
 の式で与えられ、量子数 n を含んだ式となります。

波動関数（固有関数） $R_{n,l}(r)$ の例を右下に示しますが、すべて r の関数のみによります。この量子数に従った距離（動径）の広がりについては、先に触れた軌道の形とともに次週触れる予定です。

● 14

よって、スライド 11-13 で「角度の方程式 $g(\theta, \phi)$ 」と「距離の方程式 $f(r)$ 」に分けて求めた、水素原子のシュレーディンガー方程式です。この2つの積、 $\psi(r, \theta, \phi) = f(r) \cdot g(\theta, \phi)$ によって最終的な水素原子の波動関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ も求められることとなります。

「角度の成分 (θ, ϕ) のシュレーディンガー方程式」

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\} R_{n,l}(r) = \frac{-me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} R_{n,l}(r)$$

これには、二つの量子数 l, m が関与します。

「距離の成分 (r) のシュレーディンガー方程式」

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\} f(r) = E f(r)$$

これには、二つの量子数 n, l が関与します。

● 15

これから先は、次回の授業でさらに詳しく触れる予定ですが、水素原子の波動関数を3つの量子数 (n, l, m) の違いによってまとめたものを下の表に示します。

もう既に学んだ内容ではあるでしょうが、ここで示した3つの量子数が、それぞれ主量子数(n)、方位量子数(l)、磁気量子数(m) に相当します。これらの各値によって波動関数の広がりや形状が決まり、それぞれの電子の軌道として成り立っていると説明されることになります。

一例として、量子数 (n, l, m) = (1, 0, 0) の場合を考えます。(これはいわゆる 1s 軌道を意味します。)

角度成分については【スライド 11】 $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ 、距離（動径）成分では《 a_0 をボーア半径【第 1

回スライド 8】、また $e^x = \exp x$ と表記》 $R_{1,0} = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$ となることから、

$\psi(r, \theta, \phi) = f(r) \cdot g(\theta, \phi)$ より、波動関数はスライドの表の量子数 (n, l, m) = (1, 0, 0) の場合の通

り、 $\psi(r, \theta, \phi) = Y_0^0 \cdot R_{1,0} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \cdot 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right)$ となります。

これらを含めた、電子の軌道については次回授業で（とくに軌道の形を中心に）説明の予定です。

● 16

次回授業までの課題です。今回のスライド 11・13 では、角度の方程式ないし距離（動径）の方程式で、それぞれ量子数に基づいた固有関数（波動関数）および固有値の一般解を示しました。

では、これらの固有関数（波動関数） $Y_l^m(\theta, \phi)$ ないし $R_{n,l}(r)$ が規格化されているかどうかを、代

表的な波動関数の式（角度の方程式では $Y_0^0(\theta, \phi)$ 、距離の方程式では $R_{1,0}(r)$ ）を例として調べて

頂く問題です。

ただし、今回は三次元の座標において、直交座標ではなく極座標を関数として用いました。この場

合、規格化の際に必要な積分の式が変わります。直交座標では、 $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ と

して (x, y, z 各成分の積分の積で単純に) 示せるのですが、極座標の場合は

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi \quad \text{の式で示され、} r^2 \sin \theta \text{ の項が加わります。うち、} r^2 \text{ については距}$$

離(r)の関数に、 $\sin \theta$ については角度の関数(θ, ϕ)にかかる項にあたります。スライド右下の図のように、三次元の微小空間体積(=積分された値)を求める際に、直交座標では $dx dy dz$ であるのに対し、極座標では $dr (r d\theta) (r \sin \theta d\phi)$ となることがわかります。(さらに詳しい説明はここでは省きますが、ヤコビの行列式といわれる変換式で導かれ、 $r^2 \sin \theta$ の項をヤコビアンと称します。) このような要因で先の式を用いることになるのですが、この式を距離の関数 $R_{n,l}(r)$ と角度の関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ に

分けると、それぞれ $\int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 \, dr$ 、および $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta d\phi$ となります。なお、いずれも積分の範囲【スライド 6】には十分に注意を要します。

● 17 (今回の課題、ヒントのみ)

1), 2) それぞれの方程式について、二乗の式の積分を取るのですが、角度の方程式については $\sin \theta$ を、距離の方程式については r^2 をそれぞれ二乗の式との積として、0 からの各区間を積分することになります。【スライド 16】 によって、

・ 角度の方程式については $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \sin \theta \, d\theta d\phi = 1$ を、

・ 距離の方程式については $\int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 \, dr = 1$ を、

それぞれ満たす場合に「規格化された」ことになります。

なお、ここでは a_0 はボーア半径で定数です。また $\exp x = e^x$ で、 $\exp(-\infty) = e^{-\infty} = 0$ です。

1) $Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ 【スライド 11】 が規格化されているかを調べるとすると、まず上記の式を用いて、

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left| \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right|^2 \sin \theta \, d\theta d\phi = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\phi \quad \text{となります。これを解き、その値が 1 になる}$$

かどうかによって規格化されているか否かを答えることになります。

2) $R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$ 【スライド 13】 が規格化されているかを調べるとすると、

$$\int_0^\infty \left| 2 \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \right|^2 r^2 \, dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \, dr \quad \text{となりますので、}$$

$\int x^2 \exp(-ax) dx = -\frac{1}{a^3}(a^2x^2 + 2ax + 2)\exp(-ax)$ の関係式を用いて、(前行の式の続きは)

$$\frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr = \frac{4}{a_0^3} \left[-\frac{a_0^3}{8} \left(\frac{4}{a_0^2} r^2 + \frac{4}{a_0} r + 2 \right) \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \right]_0^\infty$$
 となります。これを解き、

その値が1になるかどうかによって規格化されているか否かを答えることになります。