量子力学Ⅰ演習　平成 26 年 7 月 28 日　　　　　　　　　主専攻　　　　　　学籍番号　　　　　　　　氏名

（1）　角運動量の大きさの二乗に対する演算子$\left|\vec{l}\right|^2$に対する固有関数及び固有値を答えよ。

$\Lambda=\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$とすると、$\left|\vec{l}\right|^2=-\hbar^2\Lambda$である。一方、球面調和関数$Y_l^m(\theta,\phi)$は$\Lambda Y_l^m(\theta,\phi)+l(l+1)Y_l^m(\theta,\phi)=0$を満たす。従って、

$\left|\vec{l}\right|^2 Y_l^m(\theta,\phi)=-\hbar^2\Lambda Y_l^m(\theta,\phi)=\hbar^2 l(l+1)Y_l^m(\theta,\phi)$と表わせる。これは$Y_l^m(\theta,\phi)$が$l^2$の固有関数であり、その固有値が$l(l+1)\hbar^2$であることを示している。

（2）　角運動量のz成分に対する演算子は$l_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$である。$l_z$の固有関数及び固有値を答えよ。

$l_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$は$\phi$に関する偏微分のみで、$Y_l^m(\theta,\phi)$の$\phi$関数部分は$e^{im\phi}$のみである。従って、$l_z Y_l^m(\theta,\phi)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}Y_l^m(\theta,\phi)=m\hbar Y_l^m(\theta,\phi)$。これは$Y_l^m(\theta,\phi)$

がl_zの固有関数であり、その固有値が$m\hbar$であることを示している。（1）の結果と合わせると、$Y_l^m(\theta,\phi)$は$\left|\vec{l}\right|^2$と同時にl_zに対しても固有関数（同時固

有関数）となっていることが分かる。

（3）　$Y_1^0(\theta,\phi)$及び$Y_1^1(\theta,\phi)$において、その大きさの二乗が最も大きくなる方位を答えよ。また最も小さくなる方位はどこか。

$\left|Y_1^0(\theta,\phi)\right|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta=\frac{3}{4\pi}\frac{1+\cos2\theta}{2}$であるから、$\theta=0,\pi$となる z 軸に沿った方位で最大$\frac{3}{4\pi}$、$\theta=\pi/2$の$xy$面上の各方位で最小 0 になる。（すなわち、

$Y_1^0(\theta,\phi)$で表される運動状態では z 軸に沿った方向で粒子の存在確率が最大、xy面上の各方位で零となる。）一方、$\left|Y_1^1(\theta,\phi)\right|^2=\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta=\frac{3}{8\pi}\frac{1-\cos2\theta}{2}$で

あるから、$\theta=\pi/2$のxy面上の各方位で最大$\frac{3}{8\pi}$、$\theta=0,\pi$となる z 軸に沿った方向で最小 0 になる。

（4）　$Y_1=\frac{1}{\sqrt{3}}\left(Y_1^0(\theta,\phi)+Y_1^1(\theta,\phi)+Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)$とするとき、その大きさの二乗を求めよ。

$$\begin{aligned}
&\iint Y_1^* Y_1\sin\theta d\theta d\phi=\frac{1}{3}\iint\left(Y_1^0+Y_1^1+Y_1^{-1}\right)^*\left(Y_1^0+Y_1^1+Y_1^{-1}\right)\sin\theta d\theta d\phi\\
&=\frac{1}{3}\iint\left(\left|Y_1^0\right|^2+\left|Y_1^1\right|^2+\left|Y_1^{-1}\right|^2\right)\sin\theta d\theta d\phi+\frac{1}{3}\iint\left(Y_1^{0*}Y_1^1+Y_1^{0*}Y_1^{-1}+Y_1^{1*}Y_1^0+Y_1^{1*}Y_1^{-1}+Y_1^{-1*}Y_1^0+Y_1^{-1*}Y_1^1\right)\sin\theta d\theta d\phi\\
&=\frac{1}{3}\times3+\frac{1}{3}\times0=1
\end{aligned}$$

ちなみに 2 行目の式において前の項の被積分関数に注目すると$\left|Y_1^0(\theta,\phi)\right|^2+\left|Y_1^1(\theta,\phi)\right|^2+\left|Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right|^2=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta+\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta+\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta=\frac{3}{4\pi}$と定数になる。

（5）　中心力の下での粒子の回転運動を量子力学的に考えるとき、角運動量の大きさが同じでも運動の様子が異なる状態はいくつあるか。

$Y_l^m(\theta,\phi)$において、角運動量の大きさを決定する量子数l（方位量子数）は同じでも、角運動量のz方向成分l_zの大きさを決定する量子数m（磁気量子数）が$m=-l,-l+1,\cdots,0,\cdots,l-1,l$と$2l+1$通りの異なる場合が存在する。従って、量子力学的には角運動量の大きさの二乗l^2の固有値が$\hbar^2 l(l+1)$と同じでも、そのz方向成分l_zの固有値$m\hbar$が異なる$2l+1$個の状態が存在することになる。

（6）　$\varphi_{p_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(-Y_1^1(\theta,\phi)+Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)$、$\varphi_{p_y}=\frac{-1}{\sqrt{2}i}\left(Y_1^1(\theta,\phi)+Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)$で腹及び節となるところを答えよ。

$\varphi_{p_x}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}$ゆえ、$x=0$となる$yz$面で値は常に零となる、すなわち$yz$面が節となっている。一方、$x$軸方位で絶対値最大である。

同様にφ_{p_x}ではxz面が節でありy軸方位で絶対値が最大、φ_{p_z}ではxy面が節でありz軸方位で絶対値が最大となっている。

こおｋで、$\left|\vec{l}\right|^2\varphi_{p_x}=-\hbar^2\Lambda\varphi_{p_x}=\frac{-\hbar^2}{\sqrt{2}}\Lambda\left(-Y_1^1(\theta,\phi)+Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)=\frac{-\hbar^2}{\sqrt{2}}\left(-(-1(1+1))Y_1^1(\theta,\phi)-1(1+1)Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)=2\hbar^2\varphi_{p_x}$。よって、$\varphi_{p_x}$は$l^2$の固有関数でそ

の固有値は$2\hbar^2$（$Y_1^1(\theta,\phi)$あるいは$Y_1^{-1}(\theta,\phi)$と同じ）。一方、φ_{p_x}にl_zを演算すると、$l_z\varphi_{p_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}l_z\left(-Y_1^1(\theta,\phi)+Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)=\hbar\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(-Y_1^1(\theta,\phi)-Y_1^{-1}(\theta,\phi)\right)\right)$。

すなわち、φ_{p_x}はl_zの固有関数になっていない。同様にφ_{p_y}もl^2の固有関数ではあるがl_zの固有関数にはなっていない。φ_{p_z}は元々$Y_1^0(\theta,\phi)$であるから、l^2とl_zに対する同時固有関数である。

（7）　任意の位置での電荷密度は$-e|\varphi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2$で与えられる。原子の動径電荷密度を半径が$r$と$r+dr$の2つの球面で囲まれる球殻内の電荷量を$dr$で割ったもので定義するとき、$R_{10}(r)$及び$R_{21}(r)$に対して、動径電荷密度の絶対値が最大となる$r$を求めよ。

半径がrと$r+dr$の2つの球面で囲まれる球殻内に含まれる電荷量は、

$$\left[\iint -e|\varphi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\phi\right]dr = \left[-e|R_{nl}(r)|^2 r^2 \iint |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi\right]dr = -e|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$

（注：$\iint \left(Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi)\right)^* Y_l^m(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi = \delta_{l'l}\delta_{m'm}$）

題意より、これをdrで割った$-e|R_{nl}(r)|r^2$が動径電荷密度である。ここで、$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$　ゆえ、$|R_{10}(r)|^2 r^2 = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\cdot r^2$に対して、

$\frac{d}{dr}\left(e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\cdot r^2\right) = -\frac{2Z}{a_0}e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\cdot r^2 + 2e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\cdot r = 2\left(1-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\cdot r$。よって、$R_{10}(r)$の状態では$r = a_0/Z$のとき動径電荷密度の絶対値が最大となる。

同様に$|R_{21}(r)|^2 r^2 = \frac{1}{24}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}\cdot r^2$から、$\frac{d}{dr}\left(e^{-\frac{Zr}{a_0}}\cdot r^4\right) = -\frac{Z}{a_0}e^{-\frac{Zr}{a_0}}\cdot r^4 + 4e^{-\frac{Zr}{a_0}}\cdot r^3 = \left(4-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{a_0}}\cdot r^3$　となる。よって、$R_{21}(r)$の状態では$r = 4a_0/Z$のとき動径電荷密度の絶対値が最大となる。

（8）　水素状原子の電子に対する基底状態$\varphi_{100}(r,\theta,\phi)$に対して、動径位置に対する期待値$< r >$及び動径位置の逆数に対する期待値$< r^{-1} >$を求めよ。

$$< r > = \iiint \varphi_{100} * r\varphi_{100} r^2 \sin\theta dd\theta d\phi = \iiint |R_{10}|^2 |Y_0{}^0|^2 r^3 \sin\theta dr d\theta d\phi = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^3 dr = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\left(-\frac{a_0}{2Z}e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right)' r^3 dr$$

$$= \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\left(-\frac{a_0}{2Z}e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right) r^3\right]_0^\infty - \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\left(-\frac{a_0}{2Z}e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right) 3r^2 dr = 0 + \frac{3a_0}{2Z}\int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr = \frac{3a_0}{2Z}\int |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{3a_0}{2Z}$$

$$< \frac{1}{r} > = \iiint \varphi_{100} * \frac{1}{r}\varphi_{100} r^2 \sin\theta dd\theta d\phi = \iiint |R_{10}|^2 |Y_0{}^0|^2 r \sin\theta dr d\theta d\phi = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r dr = \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \left(\frac{r^2}{2}\right)' dr$$

$$= \left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \frac{r^2}{2}\right]_0^\infty - \int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4\left(-\frac{2Z}{a_0}e^{-\frac{2Zr}{a_0}}\right)\frac{r^2}{2} dr = 0 + \frac{Z}{a_0}\int \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr = \frac{Z}{a_0}\int |R_{10}|^2 r^2 dr = \frac{Z}{a_0}$$

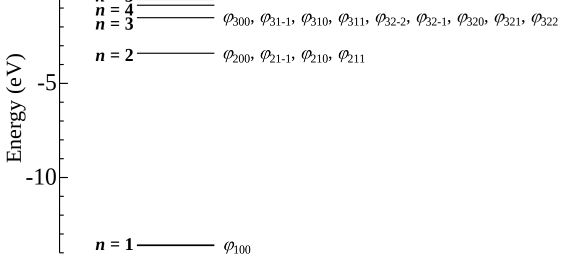
（9）　水素状原子の電子に対する第一励起状態である$\varphi_{200}(r,\theta,\phi)$及び$\varphi_{210}(r,\theta,\phi)$において、節の位置を答えよ。

$\varphi_{200}(r,\theta,\phi) = R_{20}(r)Y_0{}^0(\theta,\phi)$である。$R_{20}(r)$は$r = 2a_0/Z$で零となり、一方で角度成分は$Y_0^0(\theta,\phi) = (4\pi)^{-0.5}$と定数である。よって、零となる位置（節）は$r = 2a_0/Z$となる球面である。

$\varphi_{210}(r,\theta,\phi) = R_{21}(r)Y_1^0(\theta,\phi)$である。$R_{21}(r)$は$r = 0$以外で零とならず、$Y_1^0(\theta,\phi) = (3/4\pi)^{0.5}\cos\theta$は$xy$面で零になる。よって、零となるのは$xy$面である。

ちなみに$\varphi_{211}(r,\theta,\phi)$、$\varphi_{21-1}(r,\theta,\phi)$においては、この形のままでは動径部分$R_{21}(r)$は$r = 0$以外で零とならず、また角度部分$Y_1^{\pm1}(\theta,\phi) = \mp(3/8\pi)^{0.5}\sin\theta e^{i(\pm1)\phi}$は$z$軸に沿った方位以外では零にならないので、一見すると節となる位置は無いようである。しかし、それらの一次結合$\varphi_{2p_x} = \left(-2^{-0.5}\varphi_{211} + 2^{-0.5}\varphi_{21-1}\right)$、$\varphi_{2p_y} = \left(2^{-0.5}i\varphi_{211} + 2^{-0.5}i\varphi_{21-1}\right)$を考えると、$\varphi_{2p_x}$では$yz$面が、$\varphi_{2p_y}$では$zx$面で値が零となる。すなわち、$n = 2$の第一励起状態である$\varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}, \varphi_{2p_z} = \varphi_{210}$では、値が零となる面（節）が一つ存在する。基底状態$n = 1$の固有関数$\varphi_{100}(r,\theta,\phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi)$では動径部分にも角度部分にも値が零になる面は無く、節なしの状態になっている。

（１０）　$Z = 1$として、エネルギー準位を第三励起状態まで図示せよ。また、各準位は何重縮退となっているか答えよ。参考：$Z = 1$のとき$|\varepsilon_1| \fallingdotseq 13.6$ [eV]。



$\varphi_{nlm}(r,\theta,\phi)$は、その動径部分が n（自然数）と l（$l < n$ で零以上の整数）、角度部分が l と m（m = - l, -l+1, … -1, 0, 1, …l -1, l）の3つの整数の組で決定される。これら整数は、主量子数 n、方位量子数 l、磁気量子数 m と呼ばれる。クーロン力の場合、エネルギー準位は n のみで決まり、l や m には依存しない。このことに注意してエネルギー準位を記したのが左図である。

主量子数を n とするとき、l が取りうる値は 0,1,2,…,n-1 であり、さらに同じ l に対して異なる m は 2l+1 個あるので、その総和は$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2$、つまり n^2 重縮退であることが分かる。