宿題１３　　　　　　解答例

問１．(9) 式で表されるラゲール陪多項式を$\boldsymbol{n = 3}$について求めよ。

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = -\sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{[(n+l)!]^2 (-x)^k}{(2l+1+k)!(n-l-1-k)!k!} \qquad (9)$$

$n = 3,\ l = 0$

$$L_{3+0}^{1}(x) = -\sum_{k=0}^{2} \frac{[(3)!]^2 (-x)^k}{(1+k)!(2-k)!k!}$$

$$= -\left\{ \frac{[(3)!]^2 (-x)^0}{(1+0)!(2-0)!0!} + \frac{[(3)!]^2 (-x)^1}{(1+1)!(2-1)!1!} + \frac{[(3)!]^2 (-x)^2}{(1+2)!(2-2)!2!} \right\}$$

$$= -3!\left\{ \frac{3!}{2} - \frac{3!x}{2} + \frac{3!x^2}{3!2} \right\} = -3!\left\{ 3 - 3x + \frac{x^2}{2} \right\}$$

$n = 3,\ l = 1$

$$L_{4}^{3}(x) = -\sum_{k=0}^{1} \frac{[(4)!]^2 (-x)^k}{(3+k)!(1-k)!k!}$$

$$= -\left\{ \frac{[(4)!]^2 (-x)^0}{3!1!0!} + \frac{[(4)!]^2 (-x)^1}{4!0!1!} \right\} = -4!\{4 - x\}$$

$n = 3,\ l = 2$

$$L_{5}^{5}(x) = -\sum_{k=0}^{0} \frac{[(5)!]^2 (-x)^k}{(5+k)!(0-k)!k!} = -5!$$

問２．水素原子の **2s** オービタル，　**2p** オービタルおよび **3s** オービタルでの電子の平均位置を求めよ。その結果と一般式

$$< r_{nl} > = \frac{a_0}{2}\left[3n^2 - l(l+1) \right]$$ とを比較せよ。

またそれぞれのオービタルの確率密度の最大位置を求めよ。

確率密度同様 $\sigma = r / a_0$ と置いて計算する

$$< \sigma > = \int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi^*_{nlm}\, \sigma\, \psi_{nlm}$$

ここで ψ_{nlm} の規格化定数を N とおき変数変換する

$r^2 dr = (a_0\sigma)^2 a_0 d\sigma = a_0^3 \sigma^2 d\sigma$, ϕ の積分は常に２ π であるから

$$< \sigma > = N^2 2\pi a_0^{\,3} \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{\infty} d\sigma\, \psi^*_{\sigma} \sigma^3 \psi_{\sigma}$$

2s の場合　s 状態では $\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta = 2$ だから規格化定数を入れて

$$< \sigma >_{2s} = \frac{1}{32\pi} \frac{1}{a_0^{\,3}} 4\pi a_0^{\,3} \int (2-\sigma)^2 \sigma^3 \exp(-\sigma)\, d\sigma$$

$$= \frac{1}{8} \int (\sigma^5 - 4\sigma^4 + 4\sigma^3) \exp(-\sigma)\, d\sigma$$

$$= \frac{1}{8} (5! - 4 \cdot 4! + 4 \cdot 3!) = \frac{1}{8} 48 = 6$$

と求まるので

$$< r >_{2s} = a_0 < \sigma >_{2s} = 6 a_0$$

一般式は $< r_{20} > = \frac{a_0}{2} [3 \cdot 2^2 - 0(0+1)] = 6 a_0$ となり一致する。

2p の場合 $\int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta = [-\frac{\cos^3\theta}{3}]_0^{\pi} = \frac{2}{3}$ であるから

$$< \sigma >_{2p} = \frac{1}{32\pi} \frac{1}{a_0^{\,3}} \frac{4\pi a_0^{\,3}}{3} \int \sigma^2 \sigma^3 \exp(-\sigma)\, d\sigma = \frac{1}{24} 5! = \frac{120}{24} = 5$$

となるので

$$< r >_{2p} = < \sigma >_{2p} a_0 = 5 a_0$$

一般式は $< r_{21} > = \frac{a_0}{2} [3 \cdot 2^2 - 1(1+1)] = 5 a_0$ となり一致する。

3s の場合

$$< \sigma >_{3s} = \frac{4\pi}{81^2\, 3\pi} \int (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)^2 \sigma^3 \exp(-2\sigma/3)\, d\sigma$$

$$= \frac{2^2}{3^9} \int (4\sigma^4 - 4 \cdot 18\sigma^3 + 4 \cdot 27\sigma^2 + 18 \cdot 18\sigma^2 - 2 \cdot 18 \cdot 27\sigma + 27 \cdot 27)$$

$$\times \sigma^3 \exp(-2\sigma/3)\, d\sigma$$

$$= \frac{2^2}{3^9} \left\{ \frac{2^2 \cdot 3^8 7!}{2^8} - \frac{2^3 3^2 \cdot 3^7 6!}{2^7} + \frac{2^4 3^3 \cdot 3^6 5!}{2^6} - \frac{2^2 3^5 \cdot 3^5 4!}{2^5} + \frac{3^6 \cdot 3^4 3!}{2^4} \right\}$$

$$= \frac{2^2}{3^9} \frac{3^8}{2^6} \{ 7! - 2^2 3 \cdot 6! + 2^4 3 \cdot 5! - 2^3 3^2 4! + 2^2 3^2 3! \}$$

$$= \frac{3^{-1}}{2^4} 648 = \frac{3^{-1}}{2^4} 2^3 3^4 = \frac{3^3}{2} = \frac{27}{2}$$

となるので

$$< r >_{3s} = a_0\sigma = \frac{27}{2}a_0$$

一般式は $< r_{30} > = \frac{a_0}{2}[3\cdot 3^2 - 0(0+1)] = \frac{27}{2}a_0$ となり一致する。

確率密度の最大位置を求める。動径関数を $R_{nl} = N\sigma_{nl}\exp(-\sigma/n)$ と置くここに σ_{nl} は σ の多項式部分とする。

確率密度は $R_{nl}{}^2 r^2 = N^2\sigma_{nl}{}^2\sigma^2$ に比例するのでこれを σ で微分してゼロとなる値を取ればそこが極値となる。最大位置は極値での値の吟味が必要である。

$$\frac{d}{d\sigma}N^2\sigma_{nl}{}^2\sigma^2\exp(-2\sigma/n)$$

$$= N^2\{2\sigma_{nl}\frac{d}{d\sigma}\sigma_{nl}\sigma^2 + \sigma_{nl}{}^2 2\sigma - \frac{2}{n}\sigma_{nl}{}^2\sigma^2\}\exp(-2\sigma/n) = 0$$

$2\sigma_{nl}\sigma$ が共通項として出てくるがこれは元の式の原点及び節を表すので除外してよい。

$n\frac{d}{d\sigma}\sigma_{nl}\sigma + n\sigma_{nl} - \sigma_{nl}\sigma = 0$ より求めればよいことが分かる。

2s オービタル　$n = 2$，　$\sigma_{nl} = 2 - \sigma$ より

$$2(-\sigma)\sigma + 2(2-\sigma) - (2-\sigma)\sigma = \sigma^2 - 6\sigma + 4 = 0$$

$\sigma = 3 \pm \sqrt{5}$ これを $\sigma_{nl}{}^2\sigma^2\exp(-2\sigma/n)$ に代入して値の大きいほうが最大値である。結果は $\sigma = 3 + \sqrt{5}$ 即ち $r = (3 + \sqrt{5})a_0$ と求まる。

2p オービタル　$n = 2$，　$\sigma_{nl} = \sigma$

$$2(1)\sigma + 2\sigma - \sigma\sigma = (4 - \sigma)\sigma = 0$$

$\sigma = 4$ 即ち $r = 4a_0$ と求まる

3s オービタル

$$3(4\sigma - 18)\sigma + 3(27 - 18\sigma + 2\sigma^2) - (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)\sigma$$

$$= -2\sigma^3 + 36\sigma^2 - 135\sigma + 81 = 0$$

３次方程式は解くことができる結果は

$\sigma = 0.7401,\quad 4.186,\quad 13.704$ 最大値は $r = 13.704a_0$ となる。

問３．$l = 2$ の場合の符号を考慮した球面調和関数を求め、この波動関数を用いてｄ－オービタルを実数化し、規格化直交であることを確かめなさい。

$$d_{z^2} = Y_2^0 = (\frac{5}{16\pi})^{1/2}(3\cos^2\theta - 1) = (\frac{5}{16\pi})^{1/2}\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

$$d_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = (\frac{15}{4\pi})^{1/2} \sin\theta\cos\theta\cos\phi = (\frac{15}{4\pi})^{1/2}\frac{xz}{r^2}$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = (\frac{15}{4\pi})^{1/2} \sin\theta\cos\theta\sin\phi = (\frac{15}{4\pi})^{1/2}\frac{yz}{r^2}$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = (\frac{15}{16\pi})^{1/2} \sin^2\theta\cos 2\phi = (\frac{15}{16\pi})^{1/2}\frac{x^2-y^2}{r^2}$$

$$d_{xy} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = (\frac{15}{16\pi})^{1/2} \sin^2\theta\sin 2\phi = (\frac{15}{4\pi})^{1/2}\frac{xy}{r^2}$$

$l = 2$と固定されているので直交性はΦ_mの部分からでる。 ϕ の積分範囲は $0 \sim 2\pi$ なので **sin** 関数及び **cos** 関数の積はその和の形に直せ、その周期性から定積分はゼロとなる。**sin** 関数では

$$\int_0^{2\pi} \sin n\phi\, d\phi = \frac{1}{n}\left[-\cos n\phi\right]_0^{2\pi} = 0$$

となり、**cos** 関数でも同じである。ここで n は１～４の整数であるが、より一般に考えられる。

規格化を求めよう

$$d_{z^2} = N(3z^2 - r^2)/r^2 = N(3\cos^2\theta - 1)$$

$$N^2\int_0^{\pi}(3\cos^2\theta - 1)^2\sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= N^2\int_0^{\pi}(9\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1)\sin\theta\, d\theta\ 2\pi$$

$$= N^2\, 2\pi\left|\left[\frac{9}{5}\cos^5\theta - \frac{6}{3}\cos^3\theta + \cos\theta\right]_0^{\pi}\right|$$

$$= N^2\, 2\pi(\frac{9}{5} - 2 + 1)\, 2 = N^2\frac{16\pi}{5} = 1 \qquad N = (\frac{5}{16\pi})^{1/2}$$

$$d_{xz} = N\frac{xz}{r^2} = N\sin\theta\cos\theta\cos\phi$$

$$N^2\int_0^{\pi}(\sin\theta\cos\theta)^2\sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi}\cos^2\phi\, d\phi$$

$$= N^2\int_0^{\pi}(1 - \cos^2\theta)\cos^2\theta\sin\theta\, d\theta\int_0^{2\pi}\frac{1}{2}(1 + \cos 2\phi)\, d\phi$$

$$= N^2\pi\left|\left[\frac{1}{5}\cos^5\theta - \frac{1}{3}\cos^3\theta\right]_0^{\pi}\right|$$

$$= N^2\pi\frac{4}{15} = 1 \qquad N = (\frac{15}{4\pi})^{1/2}$$

$$d_{yz} = N\frac{yz}{r^2} = N\sin\theta\cos\theta\sin\phi$$

d_{xz} と異なるのは φ の積分だけで

$\int_0^{2\pi}\sin^2\phi\, d\phi = \int_0^{2\pi}(1-\cos^2\phi)\, d\phi = 2\pi - \pi = \pi$　となるから規格化定数も同じである。

$$d_{x^2-y^2} = N\frac{x^2-y^2}{r^2} = N\sin^2\theta\cos 2\phi$$

$$N^2\int_0^{\pi}(\sin^2\theta)^2\sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi}\cos^2 2\phi\, d\phi$$

$$= N^2\int_0^{\pi}(\cos^4\theta - 2\cos^2\theta + 1)\sin\theta\, d\theta\int_0^{2\pi}\frac{1}{2}(1+\cos 4\phi)\, d\phi$$

$$= N^2\pi\left|\left[\frac{1}{5}\cos^5\theta - \frac{2}{3}\cos^3\theta + \cos\theta\right]_0^{\pi}\right|$$

$$= N^2\pi\frac{16}{15} = 1 \qquad N = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2}$$

$$d_{xy} = N\frac{xy}{r^2} = N\sin^2\theta\sin 2\phi$$

これも $d_{x^2-y^2}$ と異なるのは φ の積分だけで、その部分も上と同じ関係があるので規格化定数も $d_{x^2-y^2}$ と同じになる。