［物理化学基礎］

以下の問（１），（２）に答えよ．本問では，電気素量を e，光速を c，Planck 定数を h，電子質量を m_{e}，真空中の誘電率を ε_0 とする．

（１）Bohr の原子モデルについて，以下の問(a)～(d)に答えよ．

(a) 電子の de Broglie 波長 λ は，運動量 p を用いて $\lambda = h/p$ で与えられる．一方，Bohr の量子化条件によると，水素の原子核のまわりを円運動する電子の円周軌道は，長さ λ の整数倍のとき定常状態として安定に存在する．このとき，電子の角運動量がとりうる値を，数式などを用いて簡潔に説明せよ．

(b) 主量子数 n の水素原子の軌道エネルギー E_n は，$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}$ で与えられる．

$n = 3$ の状態から $n = 1$ の状態への光学遷移の波長 $\lambda_{3\to1}$ を e，c，h，m_{e}，ε_0 を用いて記せ．答えに至る過程も示せ．

(c) 原子番号 Z の水素類似（水素様）原子において，主量子数 n の電子の軌道半径 r_n は，水素原子の 1s 軌道半径 r_{H1s} の何倍か．答えに至る過程も示せ．

(d) 原子番号 Z の水素類似（水素様）原子において，1s 軌道のエネルギー $E_{Z1\mathrm{s}}$ は，運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー V の和で表される．このとき，T と V の間には，$2T + V = 0$ の関係式が成り立つ．問（b）の E_1 を用いて，$E_{Z1\mathrm{s}} = Z^2 E_1$ と表されることを示せ．

（２）基底状態のヘリウム原子について，以下の問(e)～(h)に答えよ．本問では，ヘリウム原子の二つの電子を電子 1，2 とし，Z は原子番号，$a_0\left(=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}\right)$ は Bohr 半径，r_1 と r_2 はそれぞれ原子核と電子 1，2 との距離，r_{12} は電子 1，2 間の距離を表す．

(e) 電子間の静電反発を無視した場合のヘリウム原子のハミルトニアン H_0 とその規格化された実関数である固有関数 $\varphi_0(1,2)$ は，それぞれ以下の式(1), (2)で表せる．

$$H_0 = \frac{p_1^2+p_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \qquad (1)$$

$$\varphi_0(1,2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)\right\} \qquad (2)$$

ここで，p_1，p_2 はそれぞれ電子 1，2 の運動量演算子を表す．このとき，電子間反発項 $H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$ の 1 次の摂動エネルギーは，問(b)の E_1 を用いて以下の式(3)で表せることを示せ．

$$\iint \varphi_0(1,2)\ H_{12}\,\varphi_0(1,2)\,dv_1 dv_2 = -\frac{5}{4}ZE_1 \qquad (3)$$

ここで，dv_1とdv_2はそれぞれ電子 1，2 の座標の積分に関する微小体積を表し，積分は全空間に対して行うものとする．必要があれば以下の式(4)の積分を用いよ．

$$\iint \frac{\exp\{-\alpha(r_1+r_2)\}}{r_{12}}\,dv_1 dv_2 = \frac{20\pi^2}{\alpha^5} \qquad (4)$$

ここで，α は任意の実数を表す.

(f) ヘリウム原子のエネルギー期待値 E は, 問(e)のH_0とH_{12}を用いて表したハミルトニアン$H = H_0 + H_{12}$に，以下の式(5)に示す試行関数 $\varphi_1(1,2)$ を作用させて，有効核電荷 Z' を変数とした変分法によって求めることができる.

$$\varphi_1(1,2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z'}{a_0}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z'}{a_0}(r_1+r_2)\right\} \qquad (5)$$

ここで，E は問(b)の E_1を用いて以下の式(6)で表されることを示せ.

$$E = \left(-2Z'^2 + 4ZZ' - \frac{5}{4}Z'\right)E_1 \qquad (6)$$

必要があれば以下の式(7)を用いよ.

$$\iint \varphi_1(1,2)\left\{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\right\}\varphi_1(1,2)\,dv_1 dv_2 = -4Z'E_1 \qquad (7)$$

(g) 問(f)の E を最小にする Z' の値は，$\dfrac{\partial E}{\partial Z'} = 0$ を満たす条件によって求められる．Z'を有効数字 2 桁まで求めよ．答えに至る過程も示せ.

(h) 問(g)で求めた Z' はヘリウム原子の $Z = 2$ と異なる．その理由を簡潔に説明せよ.

[Physical Chemistry: Basic]

Answer the following problems (1) and (2). In these problems, e, c, h, m_e, and ε_0 denote elementary charge, speed of light, Planck constant, mass of the electron, and permittivity in vacuum, respectively.

(1) Answer following problems (a) through (d) for Bohr model of the atom.

(a) The de Broglie wavelength λ of the electron is given by $\lambda = h/p$ using momentum p. On the other hand, according to the Bohr's quantization condition, the steady state exists when the orbital length of the electrons revolving around the hydrogen nucleus is an integral multiple of λ. Explain briefly the possible values of the angular momentum in the circular motion of the electron.

(b) The orbital energy E_n of hydrogen atom with principal quantum number n is given by $E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}$. Find the optical transition wavelength $\lambda_{3\to1}$ from $n = 3$ level to $n = 1$ level using e, c, h, m_e, and ε_0. Show also interim progresses.

(c) Consider a hydrogen-like atom with atomic number Z. Answer how many times the orbital radius r_n of the electron with principal quantum number n, is the orbital radius r_{H1s} of the 1s orbital of the hydrogen atom. Show also interim processes.

(d) The 1s orbital energy E_{Z1s} of a hydrogen-like atom with atomic number Z is given by the sum of the kinetic energy T and the potential energy V. The relation $2T + V = 0$ holds between T and V. Show $E_{Z1s} = Z^2 E_1$ using E_1 in problem (b).

(2) Answer following problems (e) through (h) about helium atom in ground state. In this problem, two electrons in helium are denoted as electron 1 and 2, Z is atomic number of helium, $a_0 \left(= \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}\right)$ is Bohr radius, r_1 and r_2 denote the distance between the helium nucleus and electron 1 and 2, respectively, and r_{12} denotes the distance between electron 1 and 2.

(e) When the Coulomb repulsion between electrons 1 and 2 is ignored, the Hamiltonian of helium atom H_0 and the real normalized eigenfunction $\varphi_0(1,2)$ can be described by Eqs. (1) and (2), respectively.

$$H_0 = \frac{p_1^2+p_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \quad (1)$$

$$\varphi_0(1,2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z}{a_0}(r_1 + r_2)\right\} \quad (2)$$

Here, p_1 and p_2 are the momentum operator for electron 1 and 2, respectively. Show that the firstorder correction to the energy for Coulomb repulsion between electron 1 and 2, $H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$, is given by Eq. (3) using E_1 in problem (b).

$$\iint \varphi_0(1,2)\ H_{12}\,\varphi_0(1,2)\ dv_1 dv_2 = -\frac{5}{4}ZE_1 \qquad (3)$$

Here, dv_1 and dv_2 denote the volume element of the coordinates for electron 1 and 2, respectively, and the integration is performed over the entire space. If necessary, use Eq. (4),

$$\iint \frac{\exp\{-\alpha(r_1 + r_2)\}}{r_{12}} dv_1 dv_2 = \frac{20\pi^2}{\alpha^5}, \qquad (4)$$

where α is an arbitrary real number.

(f) The expectation value of energy E of helium atom can be calculated by operating the Hamiltonian $H = H_0 + H_{12}$ on the trial wave function $\varphi_1(1,2)$ given in Eq. (5) using variational method in terms of effective nuclear charge Z' as a parameter.

$$\varphi_1(1,2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z'}{a_0}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z'}{a_0}(r_1 + r_2)\right\} \qquad (5)$$

Show that E is described by Eq. (6) using E_1 in problem (b).

$$E = \left(-2Z'^2 + 4ZZ' - \frac{5}{4}Z'\right)E_1 \qquad (6)$$

If necessary, use Eq. (7).

$$\iint \varphi_1(1,2)\left\{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right\} \varphi_1(1,2)\ dv_1 dv_2 = -4Z'E_1 \qquad (7)$$

(g) Minimum value of E can be calculated by considering the condition of $\frac{\partial E}{\partial Z'} = 0$. Find Z' that minimizes E to two significant digits. Show also interim progresses.

(h) Z' obtained in problem (g) is different from $Z = 2$. Briefly explain the reason for this difference.