水素型原子での位置の期待値

原子の話のときに出てくる位置の期待値の積分を求めます。
「動径方向の波動関数」での記号を使っています。

中心力でのシュレーディンガー方程式に従う粒子の位置の期待値に関する積分を求めます。粒子の位置を $\boldsymbol{x}$ とし、$r = |\boldsymbol{x}|$ とします。r^s (s は整数) の期待値 $< r^s >$ は、中心力でのシュレーディンガー方程式の解 $\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{x}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ を使って

$$
\begin{aligned}
< r^s >= \int d^3x\ r^s|\psi_{n,l,m}|^2 &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dr\ r^{s+2}|\psi_{n,l,m}|^2 \\
&= \int_0^\infty dr\ r^{s+2}|R_{n,l}(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \\
&= \int_0^\infty dr\ r^{s+2}|R_{n,l}(r)|^2
\end{aligned}
$$

$R_{n,l}(r)$ は動径方向の波動関数、$Y_{l,m}(\theta, \phi)$ は球面調和関数で、それぞれ 1 に規格化されているとします。この積分を求めます。

まず、漸化式を導出します。積分を

$$
< r^s >= \int_0^\infty dr\ r^{s+2}R_{n,l}^2 = \int_0^\infty dr\ r^s u^2 \quad (u(r) = rR_{n,l}(r))
$$

と書くことにします。ハミルトニアンのポテンシャルを $-\lambda/r$ ($\lambda > 0$) として、u に対する動径方向のシュレーディンガー方程式は

$$
\frac{d^2}{dr^2}u = (\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_\lambda r} + \frac{1}{a_\lambda^2 n^2})u \quad (a_\lambda = \frac{\hbar^2}{\lambda m_p})
$$

m_p は粒子の質量です。これに ur^s をつけて積分すれば

$$
\int_0^\infty dr\ ur^s\frac{d^2u}{dr^2} = \int_0^\infty dr\ ur^s(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_\lambda r} + \frac{1}{a_\lambda^2 n^2})u
$$

右辺は

$$
\int_0^\infty dr\ ur^s(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_\lambda r} + \frac{1}{a_\lambda^2 n^2})u = l(l+1) < r^{s-2} > - \frac{2}{a_\lambda} < r^{s-1} > + \frac{1}{a_\lambda^2 n^2} < r^s > \tag{1}
$$

左辺は部分積分によって

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dr\ ur^s\frac{d^2u}{dr^2} =&\ [ur^s\frac{\partial u}{\partial r}]_0^\infty - \int_0^\infty dr\frac{d}{dr}(ur^s)\frac{du}{dr} = -\int_0^\infty dr\frac{d}{dr}(ur^s)\frac{du}{dr} \\
&= -\int_0^\infty dr\ r^s\frac{du}{dr}\frac{du}{dr} - s\int_0^\infty dr\ r^{s-1}u\frac{du}{dr}
\end{aligned}
$$

u は波動関数になるので無限遠で消えるとしています。第 1 項は

$$-\int_0^\infty dr\ r^s\frac{du}{dr}\frac{du}{dr} = -\big[\frac{1}{s+1}r^{s+1}(\frac{du}{dr})^2\big]_0^\infty + \frac{2}{s+1}\int_0^\infty dr\ r^{s+1}\frac{du}{dr}\frac{d^2u}{dr^2}$$
$$= \frac{2}{s+1}\int_0^\infty dr\ r^{s+1}\frac{du}{dr}\frac{d^2u}{dr^2}$$
$$= \frac{2}{s+1}\int_0^\infty dr\ r^{s+1}\frac{du}{dr}(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_\lambda r} + \frac{1}{a_\lambda^2 n^2})u$$

この積分は部分積分で

$$l(l+1)\int_0^\infty dr\ r^{s-1}\frac{du}{dr}u - \frac{2}{a_\lambda}\int_0^\infty dr\ r^s\frac{du}{dr}u + \frac{1}{a_\lambda^2 n^2}\int_0^\infty dr\ r^{s+1}\frac{du}{dr}u$$
$$= l(l+1)\big[\frac{1}{2}r^{s-1}u^2\big]_0^\infty - l(l+1)\frac{s-1}{2}\int_0^\infty dr\ ur^{s-2}u$$
$$-\frac{2}{a_\lambda}\big[\frac{1}{2}r^su^2\big]_0^\infty + \frac{2}{a_\lambda}\frac{s}{2}\int_0^\infty dr\ ur^{s-1}u$$
$$+\frac{1}{a_\lambda^2 n^2}\big[\frac{1}{2}r^{s+1}u^2\big]_0^\infty - \frac{s+1}{2a_\lambda^2 n^2}\int_0^\infty dr\ ur^su$$
$$= -\frac{l(l+1)(s-1)}{2} < r^{s-2} > + \frac{s}{a_\lambda} < r^{s-1} > - \frac{s+1}{2a_\lambda^2 n^2} < r^s >$$

第 2 項も同様に

$$-s\int_0^\infty dr\ r^{s-1}u\frac{du}{dr} = \frac{s(s-1)}{2}\int_0^\infty dr\ ur^{s-2}u = \frac{s(s-1)}{2} < r^{s-2} >$$

よって

$$\int_0^\infty dr\ ur^s\frac{d^2u}{dr^2} = (-\frac{l(l+1)(s-1)}{s+1} + \frac{s(s-1)}{2}) < r^{s-2} > + \frac{1}{a_\lambda}\frac{2s}{s+1} < r^{s-1} > - \frac{1}{a_\lambda^2 n^2} < r^s >$$

これと (1) が等しいので

$$0 = \big(-\frac{l(l+1)(s-1)}{s+1} + \frac{s(s-1)}{2} - l(l+1)\big) < r^{s-2} > + \frac{2}{a_\lambda}(\frac{s}{s+1} + 1) < r^{s-1} > - \frac{2}{a_\lambda^2 n^2} < r^s >$$
$$= \big(-l(l+1)(s-1) + \frac{s(s-1)(s+1)}{2} - l(l+1)(s+1)\big) < r^{s-2} > + \frac{2}{a_\lambda}(2s+1) < r^{s-1} > - \frac{2(s+1)}{a_\lambda^2 n^2} < r^s >$$
$$= \frac{s}{2}(-4l(l+1) + (s-1)(s+1)) < r^{s-2} > + \frac{2}{a_\lambda}(2s+1) < r^{s-1} > - \frac{2(s+1)}{a_\lambda^2 n^2} < r^s >$$
$$= -\frac{s}{4}((2l+1)^2 - s^2) < r^{s-2} > + \frac{1}{a_\lambda}(2s+1) < r^{s-1} > - \frac{s+1}{a_\lambda^2 n^2} < r^s >$$

として、$< r^s >$ の漸化式が求まります。

$s = 0$ としてみると

$$0 = \frac{1}{a_\lambda} < r^{-1} > - \frac{1}{a_\lambda^2 n^2}$$

$$< r^{-1} >= \frac{1}{a_\lambda n^2} \tag{2}$$

$s = 1$ では

$$\begin{aligned}
0 = & -\frac{1}{4}((2l+1)^2 - 1) < r^{-1} > + \frac{3}{a_\lambda} - \frac{2}{a_\lambda^2 n^2} < r > \\
\frac{2}{a_\lambda^2 n^2} < r >= & \frac{3}{a_\lambda} - \frac{1}{4}((2l+1)^2 - 1)\frac{1}{a_\lambda n^2} \\
< r >= & \frac{a_\lambda}{2}(3n^2 - l(l+1))
\end{aligned}$$

$s = 2$ では

$$\begin{aligned}
0 = & -\frac{1}{2}((2l+1)^2 - 4) + \frac{5}{a_\lambda} < r > - \frac{3}{a_\lambda^2 n^2} < r^2 > \\
\frac{3}{a_\lambda^2 n^2} < r^2 >= & \frac{5}{a_\lambda}\frac{a_\lambda}{2}(3n^2 - l(l+1)) - \frac{1}{2}((2l+1)^2 - 4) \\
= & \frac{1}{2}(15n^2 - 5l(l+1) - 4l^2 - 4l + 3) \\
= & \frac{3}{2}(5n^2 - 3l^2 - 3l + 1) \\
< r^2 >= & \frac{a_\lambda^2}{2} n^2 (5n^2 - 3l(l+1) + 1)
\end{aligned}$$

$s = 3$ では

$$\begin{aligned}
0 = & -\frac{3}{4}((2l+1)^2 - 9) < r > + \frac{1}{a_\lambda}(6+1) < r^2 > - \frac{4}{a_\lambda^2 n^2} < r^3 > \\
= & -\frac{3}{4}(4l^2 + 4l - 8) < r > + \frac{7}{a_\lambda} < r^2 > - \frac{4}{a_\lambda^2 n^2} < r^3 > \\
\frac{4}{a_\lambda^2 n^2} < r^3 >= & -\frac{3a_\lambda}{2}(l^2 + l - 2)(3n^2 - l^2 - l) + \frac{7a_\lambda}{2} n^2 (5n^2 - 3l^2 - 3l + 1) \\
= & \frac{a_\lambda}{2}(35n^4 - 9n^2(l^2 + l - 2) - 7n^2(3l^2 + 3l - 1) + 3(l^2 + l - 2)(l^2 + l)) \\
= & \frac{a_\lambda}{2}(35n^4 + n^2(-30l^2 - 30l + 25) + 3(l^2 + l - 2)(l^2 + l)) \\
< r^3 >= & \frac{a_\lambda^3}{8} n^2 (35n^4 - 5n^2(6l^2 + 6l - 5) + 3l(l+2)(l+1)(l-1))
\end{aligned}$$

これを繰り返せばどこまでも求まっていきます。しかし、$s = -1$ では

$$0 = \frac{1}{4}((2l+1)^2 - 1) < r^{-3} > - \frac{1}{a_\lambda} < r^{-2} > \tag{3}$$

となり、$< r^{-2} >$ が分からないと先が求まりません。というわけで、$< r^{-2} >$ を求めます。
　積分を実行するのではなく、ヘルマン・ファインマン (Hellmann-Feynman) の定理を使います。なので、ヘルマン・ファインマンの定理を求めます。ハミルトニアンが依存する量を A として

$$\hat{H}(A)|\psi, A\rangle = E(A)|\psi, A\rangle$$

となっているとします。この固有状態は規格化されてます。$E(A)$ は期待値の形で書けば

$$E(A) =< \hat{H}(A) >= \langle\psi, A|\hat{H}(A)|\psi, A\rangle = \int d^3x\ \psi^*(\boldsymbol{r}, A)\hat{H}(A)\psi(\boldsymbol{r}, A)$$

A で微分すると

$$\frac{\partial E}{\partial A} = \int d^3x \frac{\partial \psi^*}{\partial A}\hat{H}\psi + \int d^3x\psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial A}\psi + \int d^3x\psi^* \hat{H}\frac{\partial \psi}{\partial A}$$

第 1 項は

$$\hat{H}(A)|\psi, A\rangle = E(A)|\psi, A\rangle \ \Rightarrow\ \hat{H}(A)\psi(\boldsymbol{x}, A) = E(A)\psi(\boldsymbol{x}, A)$$

第 3 項はハミルトニアン演算子はエルミート演算子なので

$$\int d^3x\psi^* \hat{H}\frac{\partial \psi}{\partial A} = \int d^3x(\hat{H}\psi)^* \frac{\partial \psi}{\partial A} = E\int d^3x\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial A}$$

よって

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial A} &= E\int d^3x \frac{\partial \psi^*}{\partial A}\psi + E\int d^3x\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial A} + \int d^3x\psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial A}\psi \\
&= E\frac{\partial}{\partial A}\int d^3x\psi^*\psi + \int d^3x\psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial A}\psi \\
&= \int d^3x\psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial A}\psi \\
&= \ < \frac{\partial \hat{H}}{\partial A} >
\end{aligned}$$

2 行目の第 1 項は規格化で 1 なので微分で消えます。このエネルギーとハミルトニアン演算子の関係をヘルマン・ファインマンの定理と言います。
　ヘルマン・ファインマンの定理を今の状況に当てはめます。ポテンシャル $-\lambda/r$ を含むハミルトニアン演算子とエネルギーは

$$\hat{H}\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{x}) = E_n\psi_{n,l,m}(\boldsymbol{x})$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m} - \frac{\lambda}{r}\ ,\ E_n = -\frac{\lambda^2 m}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

r^{-1} の期待値とするなら、λ を A に対応させて

$$< \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} >= - < \frac{1}{r} >= \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = -\frac{\lambda m}{\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

から

$$< r^{-1} >= \frac{\lambda m}{\hbar^2}\frac{1}{n^2} = \frac{1}{a_\lambda n^2} \qquad (a_\lambda = \frac{\hbar^2}{\lambda m})$$

と求まり、(2) と一致します。

今度は、動径部分だけを取り出すと

$$\hat{H}_r u(r) = E_n u(r)$$
$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\lambda}{r})u(r) = E_n u(r)$$

$1/r^2$ を取り出すために l を連続的な変数として、l で微分すれば

$$< \frac{\partial \hat{H}}{\partial l} >= \frac{\hbar^2(2l+1)}{2m} < \frac{1}{r^2} >= \frac{\partial E_n}{\partial l} = -\frac{\lambda^2 m}{2\hbar^2}\frac{\partial}{\partial l}\frac{1}{(\beta+l+1)^2} = \frac{\lambda^2 m}{\hbar^2}\frac{2}{(\beta+l+1)^3} = \frac{\lambda^2 m}{\hbar^2}\frac{2}{n^3}$$

n と l は適当な負でない整数を β として、$n-l-1=\beta$ となっていることを使っています。よって

$$< \frac{1}{r^2} >= \frac{\lambda^2 m^2}{\hbar^4}\frac{2}{n^3(2l+1)} = \frac{2}{a_\lambda^2}\frac{1}{n^3(2l+1)}$$

と求まります。

$< r^{-2} >$ が求まったので、$< r^{-3} >$ は (3) から

$$0 = \frac{1}{4}((2l+1)^2-1) < r^{-3} > - \frac{1}{a_\lambda} < r^{-2} >$$
$$l(l+1) < r^{-3} >= \frac{2}{a_\lambda^3}\frac{1}{n^3(2l+1)}$$
$$< r^{-3} >= \frac{2}{a_\lambda^3}\frac{1}{n^3 l(2l+1)(l+1)}$$

と求まります。

求めた結果をまとめておくと

$$< r >= \frac{a_\lambda}{2}(3n^2 - l(l+1))$$

$$< r^2 >= \frac{a_\lambda^2}{2}n^2(5n^2 - 3l(l+1)+1)$$

$$< r^3 >= \frac{a_\lambda^3}{8}n^2(35n^4 - 5n^2(6l^2+6l-5)+3l(l+2)(l+1)(l-1))$$

$$< r^{-1} >= \frac{1}{a_\lambda n^2}$$

$$< r^{-2} >= \frac{2}{a_\lambda^2}\frac{1}{n^3(2l+1)}$$

$$< r^{-3} >= \frac{2}{a_\lambda^3}\frac{1}{n^3 l(2l+1)(l+1)}$$

a_λ は原子番号 Z でのクーロンポテンシャルなら $\lambda = \alpha_e Z e^2$ (e は素電荷、α_e はクーロン力の比例定数) なので

$$a_\lambda = \frac{\hbar^2}{\lambda m} = \frac{\hbar^2}{\alpha_e Z e^2 m_p}$$

m_p が電子の質量 m_e ならボーア半径 a_0 を使って

$$a_\lambda = \frac{\hbar^2}{\alpha_e Z e^2 m_e} = \frac{a_0}{Z} \qquad (a_0 = \frac{\hbar^2}{\alpha_e e^2 m_e})$$

と書けます。