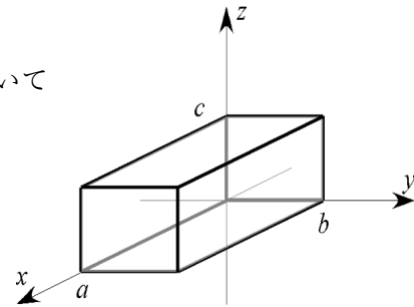


〈三次元のシュレーディンガー方程式〉

以降、原子中の電子の運動を具体的に考えていくため、3次元座標系においてシュレーディンガー方程式を立てて解けるようになる必要がある。

(例題) 右図の3次元井戸型ポテンシャル内の微小粒子の運動を記述せよ。

$$(0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c \text{ では } U=0, \text{他では } U=\infty)$$



まず、シュレーディンガー方程式を立式する。

前述の波動方程式→シュレーディンガー方程式の x の部分を方向ベクトル

$\mathbf{r} = (x, y, z)$ に書き換えればよい。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi \cdots (\ast)$$

対称性を考慮すると、この解 ψ は x, y, z 方向に対称・周期的な形になる。

よって、 $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$ のように変数分離形で記述できる。このとき、 (\ast) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(YZ \frac{d^2 X}{dx^2} + ZX \frac{d^2 Y}{dy^2} + XY \frac{d^2 Z}{dz^2} \right) = EXYZ \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \right) = E$$

X, Y, Z は独立なので、左辺の各辺は定数となる。つまり X, Y, Z はそれぞれ一次元井戸型ポテンシャルにおけるシュレーディンガー方程式の解となる。したがって、

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{p\pi}{a} x, Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{q\pi}{b} y, Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{r\pi}{c} z \quad (p, q, r \text{ は自然数})$$

$$\rightarrow \psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{p\pi}{a} x \sin \frac{q\pi}{b} y \sin \frac{r\pi}{c} z, E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2} \right)$$

参考

・ $\psi = X(x)Y(y)Z(z)$ と表せる場合だけを考えるのは微分方程式を数学的に解く上であまり意味がないように感じる人もいるかもしれないが、任意の解 $\psi(x, y, z)$ は $X(x)Y(y)Z(z)$ の線型結合形として表せることを考えると、この解法にも一定以上の意味がある。

・3次元の場合、 (p, q, r) が異なっても E が等しくなることがある。(エネルギー準位の縮重)

〈水素原子のシュレーディンガー方程式〉

水素原子は陽子 1 個、電子 1 個から成る最も簡単な構造の原子なので、原子内の電子の運動を考察する上での良いモデルとなる。

電子についてシュレーディンガー方程式を立てると、全微分を表す記号 ∇ を用いて

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right)\psi = E\psi \quad \cdots \textcircled{1} \quad \text{ただし、} r \text{ は陽子・電子間の距離で } U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r}$$

この解 ψ は r 方向に対称となるので、 $\psi = f(r)g(\theta, \phi)$ と表せて、直交座標系よりも陽子の位置を原点とした三次元極座標系で考えた方が処理が簡単な形になる。

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

とこれと①より、
 $-\hbar^2 \left\{ g \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{f}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial g}{\partial \theta} \right) + \frac{f}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} \right\} + 2Mr^2 \{U(r) - E\}fg = 0$ が得られる。

両辺を fg で割って整理すると、

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

r, θ, ϕ は独立なので、両辺の値は定数。よって、以下が成立する。 $(c$ は r, θ, ϕ によらない定数)

$$\left\{ \begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2Mr^2}{\hbar^2} \{E - U(r)\} \right] f &= cf \quad \cdots \textcircled{2} \quad (\text{動径方向の方程式}) \\ \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] g &= -cg \quad \cdots \textcircled{3} \quad (\text{角度方向の方程式}) \end{aligned} \right.$$

これを解けば、水素原子内の電子の存在確率分布を求められるわけだが、やはり過程が複雑なので、結果から先に読んでも構わない。

参考

・①は、陽子の質量が電子の 1840 倍であることから、電子の運動に比べて陽子の運動を十分遅いものとして近似した式である。(ボルン-オッペンハイマー近似)

・ $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}$ は全微分の知識を用いて導出可能。

「極座標のラプラシアン求め方」 <https://risalc.info/src/polar-coordinate-Laplacian.html>

・いきなり $\psi = f(r)g(\theta)h(\phi)$ とおいてもよいが、計算過程がより複雑になってしまうのであまり勧めない。

(続き)

まず、③から解く。 θ, ϕ は独立なので、 $g(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ と変形できる。こうすることで、

上の f, g の場合と同様に、 θ 方向の方程式と ϕ 方向の方程式を得られる。 $(C$ は定数)

$$\begin{cases} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{c}{\hbar^2} \sin^2 \theta \right] \Theta = C \Theta \quad (\theta \text{ 方向の方程式}) \dots ④ \\ \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi = -C \Phi \quad (\phi \text{ 方向の方程式}) \dots ⑤ \end{cases}$$

⑤を解いてみよう。複素数の範囲で解くと、 $\Phi(\phi) = Ae^{i\sqrt{C}\phi} + Be^{-i\sqrt{C}\phi}$ (A, B は任意定数)

$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ なので、 $\sqrt{C}=m$ (整数) よって、 $\Phi(\phi) = Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi} = De^{im\phi}$

最後に $\Phi(\phi)$ を規格化すると、 $\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$

参考

・電子軌道としては、境界条件 $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ が成り立たないことも考えられる。つまり一

周しただけで波動関数 Φ が繋がらない場合である。しかし、そのような場合はボーアの量子条件が満たされないので、定常状態における電子の分布を考える際は無視してよい。

・複素数の範囲で⑤を解いた理由は、量子の運動記述に複素平面が適しているからである。例えば、量子の運動については初期条件を与えられないので、波動関数の式において、 t を一つの値に定めた後でも量子の運動の向きが分かるような記述法を用いるのが望ましい。

(実数では $t=0$ のときの $A \cos(kx \pm \omega t + \gamma)$ の物理的意味の違いを説明できないが、複素数では $Ae^{i(\pm kx - \omega t + \gamma)}$ と書いてこの問題を回避できる)

次に、④を解く。 $x = \cos \theta$ として、変数変換 $\Theta(\theta) \rightarrow P(x)$ を行う。 $\beta = c/\hbar^2$ とすると、

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx} \text{ を用いると、 } ④ \rightarrow (1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left(\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0$$

$m=0$ の場合を考える。 $P(x) = \sum a_k x^k$ (テイラー展開された形) とすると、④より、

$$\sum_{k=0} \{ a_k k(k-1)x^{k-2}(1-x^2) - 2xka_k x^{k-1} + \beta a_k x^k \} = 0$$

これが任意の x で成り立つためには、 $a_{k+2} = \frac{k(k+1)-\beta}{(k+2)(k+1)} a_k$ が必要である。

(続き)

エルミート多項式の時と同様、 $P(x)$ が有界となるためには $\beta = l(l+1)$ ($l \in \mathbb{Z}_{\geq |m|}$)が必要。

また、 l が偶数のときは $a_1 = 0$ で、 l が奇数のときは $a_0 = 0$

こうして得られる多項式を「ルジャンドルの多項式」といい、級数型から書き換えると、

$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$ と表せる。この $m = 0$ の場合の解を用いて、 $m \neq 0$ の場合の解も

$P_{l,m}(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$ と求められる。(ルジャンドルの陪多項式)

最後に $\Theta(\theta) = P(x)$ を規格化すると、 $\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_{l,m}(\cos \theta)$

よって、③の解は $g(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_{l,m}(\cos \theta) e^{im\phi}$ (球面調和関数)

参考

・陪多項式の導出過程はルジャンドルの多項式のそれと比べてはるかに複雑なので、ここでは省略する。興味のある人は以下のサイトを参照することを勧める。

「ルジャンドル陪多項式とその微分方程式」 <https://ameblo.jp/metazatunen/entry-11149135369.html>

・球面調和関数とは単位球面において正規直交完全な固有関数のことで、任意の θ, ϕ の関数をそれらの級数で展開できるという性質を持つ。熱平衡状態における温度分布や重力場分布の記述にも用いられる。

最後に、②を解こう。

$\rho = \frac{Me^2 r}{2\pi\epsilon n \hbar^2}$ とすると、 $\beta = l(l+1)$ なので、②は $f'' + \frac{2}{\rho} f' + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} f = 0$

◎ r が十分に大きい領域では、他の項と比較して ρ^{-1} の項の影響が無視できるので、②は

$f'' - \frac{1}{4} f = 0$ に近似でき、これを解くと $f(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}$ ($\rho \rightarrow \infty$ で発散する解は不適)

◎ r が十分に小さい領域では、②は $\rho^2 f'' + 2\rho f' - l(l+1)f = 0$ に近似できる。これを上と

同様に解くと、 $f(\rho) = \rho^l$ ($\rho \rightarrow 0$ で発散する解は不適)

よって、 $f(\rho) = u(\rho) \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}$ の形になると推測できる。

(続き)

これを元の式に代入して整理すると、 $\rho u'' + (2l + 2 - \rho)u' + (n - l - 1)u = 0$ となる。

この解は、 $\rho u'' + (\beta + 1 - \rho)u' + (\alpha - \beta)u = 0$ の解 $u = L_\alpha^\beta(\rho)$ (ラゲールの陪多項式) を用いて、 $u = RL_{n+1}^{2l+1}(\rho)$ (R は任意定数)と表せる。

$$\text{最後に } f(\rho) \text{ を規格化すると、 } f(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

ただし、 a_0 はボーア半径を表す数で、 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{Me^2}$ である。

したがって、①の解は

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) P_{l,m}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

また、これを元の式に代入して固有エネルギー E を計算すると、 $E_n = -\frac{a^2 M}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$ と表せて、

n (動径方向の量子数) のみによって値が決まるので、 n をエネルギー量子数 (主量子数) と呼ぶ。一般にエネルギーが低い方が安定であるので、 $n = 1$ の場合が最も安定な状態である。

参考

・ 上述の通り、水素原子内の電子の存在確率分布の記述は3つの量子数 l, m, n を含む。このうち l, m はそれぞれ方位量子数、磁気量子数といい、その値の取りうる範囲は n によって決まる。詳しく言うと、ラゲールの陪多項式 $L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$ が上の微分方程式の解となるために

$n - l - 1 \geq 0$ つまり $0 \leq l \leq n - 1$ が必要である。また、 $l \geq |m|$ より $-l \leq m \leq l$ である。

・ ここまで真面目に読んでくれた方もここまで数式を打ち込んだ作成者も可哀想ではあるが、①の解の導出過程が定期試験等で問われる可能性は0である。(解であることの証明が主に問われると思われる) しかし、その過程を少しでも理解しようとする姿勢は必ず各人の理解を深める助けとなることだろう。

以上が第6回の講義内容およびレポート範囲の復習となる。

(ここで得た解の物理的意味に関しては、以降の頁で考える。)