<u>水素様原子の 1s,2s,2p 軌道の簡単な解法</u>　　04/06/18

水素様原子（一電子原子）のシュレディンガー方程式を一般的に解き、それを理解するのはかなり困難である。ここでは簡単のために、固有関数の形を仮定し、それがシュレディンガー方程式を満足するように、いくつかのパラメータとそのエネルギー固有値を決定する方法を取ってみよう。このような解法でも、正確な 1s,2s,2p 関数とその固有値を知ることができる。

水素様原子のシュレディンガー方程式は次式で与えられる。

$$(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r})\varphi=E\varphi \quad \text{つまり} \quad (\Delta+\frac{2m_e}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}+\frac{2m_e}{\hbar^2}E)\varphi=0$$

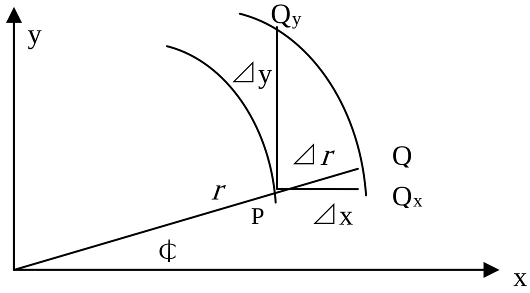
ここで、$\Delta\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ はラプラシアンと呼ばれる微分演算子である。3次元の箱の中の粒子の問題に比べ、クーロン力の位置エネルギーが加わり、また粒子の存在領域としては全空間を考える必要がある。以下では、Bohr 半径 $a_0=4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ および $E'=2m_e/\hbar^2\cdot E$ の関係にある変数 E' を用いて簡単化した次の微分方程式を取り扱う。

$$(\Delta+\frac{2Z}{a_0}\frac{1}{r}+E')\varphi(x,y,z)=0 \qquad (1)$$

(I) r のみに依存する関数に対するラプラシアンの表式

まずラプラシアンの表式を得るため、2次元で、原点からの距離 $r=\sqrt{x^2+y^2}$ だけに依存する関数 $f(r)$ を考える。（等高線を右に示す。）今点 P における $f(r)$ を x,y で偏微分した結果を考える。$x=r\cos\phi,\ y=r\sin\phi$ だから、

等高線上で f(Qx)=f(Q)=f(Qy)



$$\frac{\partial f}{\partial x}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{f(Q_x)-f(P)}{\Delta x}$$

$$=\lim_{\Delta r\to 0}\frac{f(Q)-f(P)}{\Delta r}\cdot\frac{\Delta r}{\Delta x}=\frac{df}{dr}\cdot\cos\phi=\frac{df}{dr}\cdot\frac{x}{r}$$

同様に、

$$\frac{\partial f}{\partial y}=\lim_{\Delta y\to 0}\frac{f(Q_y)-f(P)}{\Delta y}=\lim_{\Delta r\to 0}\frac{f(Q)-f(P)}{\Delta r}\cdot\frac{\Delta r}{\Delta y}=\frac{df}{dr}\cdot\sin\phi=\frac{df}{dr}\cdot\frac{y}{r}$$

３次元の場合でも同様に、$\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{x}{r}\frac{df}{dr},\quad \frac{\partial f}{\partial y}=\frac{y}{r}\frac{df}{dr},\quad \frac{\partial f}{\partial z}=\frac{z}{r}\frac{df}{dr}$　　(2)

ここで例えば、$\frac{\partial f}{\partial x}=\frac{x}{r}\frac{df}{dr}$ の右辺を $x(\frac{1}{r}\frac{df}{dr})=xF(r)$ と考える。$\frac{1}{r}\frac{df}{dr}\equiv F(r)$ もやはり r だけに依存する関数であることに注意して、$\frac{\partial f}{\partial x}=xF$ の両辺をさらに x で偏微分して、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}f=F+x\frac{\partial F}{\partial x}=F+x\frac{x}{r}\frac{dF}{dr}=\frac{1}{r}\frac{df}{dx}+\frac{x^2}{r}\frac{d}{dr}(\frac{1}{r}\frac{df}{dr})=\frac{1}{r}\frac{df}{dx}+\frac{x^2}{r}(-\frac{1}{r^2}\frac{df}{dr}+\frac{1}{r}\frac{d^2f}{dr^2})$$

$$\therefore\quad \frac{\partial^2}{\partial x^2}f=\frac{1}{r}\frac{df}{dr}-\frac{x^2}{r^3}\frac{df}{dr}+\frac{x^2}{r^2}\frac{d^2f}{dr^2}$$

x,y に対する同様の関係式と足し合わせて、

$$\Delta f \equiv (\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}) f = \frac{3}{r}\frac{df}{dr} - \frac{x^2+y^2+z^2}{r^3}\frac{df}{dr} + \frac{x^2+y^2+z^2}{r^2}\frac{d^2 f}{dr^2}$$
$$= \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{df}{dr} \qquad (3)$$

(II) $\varphi(r) = e^{-\alpha r}$ の場合。 (1s 軌道)

上の形の関数がシュレディンガー方程式を満足するように、パラメータαおよびエネルギー固有値を決めよう。規格化定数はパラメータが決まった後に決定できるので、当面それを無視して話を進める。$\Delta\varphi(r)$の関係式 (3) を用いて、波動関数がrだけに依存する場合のシュレディンガー方程式 $(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{2Z}{a_0}\frac{1}{r}+E')\varphi(r)=0$ (4)

に$\varphi(r)=e^{-\alpha r}$を代入して、

$$\{\alpha^2+\frac{2}{r}(-\alpha+\frac{Z}{a_0})+E'\}e^{-\alpha r} = \{(\alpha^2+E')+\frac{2}{r}(-\alpha+\frac{Z}{a_0})\}e^{-\alpha r} = 0$$

シュレディンガー方程式が成立するとき、上式が任意のrで恒等的に成立する必要がある。つまり、$\alpha^2+E'=0$ かつ $-\alpha+Z/a_0=0$ である。これより、$\alpha=Z/a_0$、$E'=-(Z/a_0)^2$を得る。以上より固有関数と固有値は次式で与えられる。(1s状態)

固有関数 $\varphi_{1s}(r)=\exp(-\frac{Z}{a_0}r)$

固有値 $E_{1s}=\frac{\hbar^2}{2m_e}E'=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{Z^2}{a_0^2}=-(\frac{m_e e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2})^2\frac{\hbar^2}{2m_e}Z^2=-(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0})^2\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{Z^2}{2}$

(III) $\varphi(r)=(1-br)e^{-\alpha r}$ 場合。 (2s 軌道)

この場合、 $\varphi'(r)=-be^{-\alpha r}-\alpha(1-br)e^{-\alpha r}=(-b-\alpha+\alpha br)e^{-\alpha r}$ (5)

$\varphi''(r)=\alpha be^{-\alpha r}-\alpha(-b-\alpha+\alpha br)e^{-\alpha r}=(2\alpha b+\alpha^2-\alpha^2 br)e^{-\alpha r}$ (6)

を、(4)のシュレディンガー方程式に代入し、次式を得る。

$$\{(2\alpha b+\alpha^2-\alpha^2 br)+\frac{2}{r}(-b-\alpha+\alpha br)+\frac{2Z}{a_0}\frac{1}{r}(1-br)+E'(1-br)\}e^{-\alpha r}=0$$

この{ }内をrのべきで整理して、

$$\{(2\alpha b+\alpha^2+2\alpha b-\frac{2Zb}{a_0}+E')+\frac{1}{r}(-2b-2\alpha+\frac{2Z}{a_0})-(\alpha^2 b+E'b)r\}e^{-\alpha r}=0$$

とすれば、次の3つの関係式がともに成立する必要があり、α, b, E'の3つの値を決定するのに十分である。

$$4\alpha b+\alpha^2-\frac{2Zb}{a_0}+E'=0 \qquad (7)$$

$$-b-\alpha+\frac{Z}{a_0}=0 \qquad (8)$$

$$(\alpha^2+E')b=0 \qquad (9)$$

いま、(9)式において$b=0$のときは、(II)で考えた$\varphi(r)=e^{-\alpha r}$ の場合に帰着するので、ここで

は、$b \neq 0$、つまり $\alpha^2 + E' = 0 \quad (E' = -\alpha^2)$ の場合を考える。(7)式より $4\alpha b - \dfrac{2Zb}{a_0} = 0$

つまり $\alpha = \dfrac{Z}{2a_0}$ したがって $E' = -\alpha^2 = -(Z/2a_0)^2$ また、(8)より、$b = -\alpha + \dfrac{Z}{a_0} = \dfrac{Z}{2a_0}$

である。以上より固有関数と固有値は次式で与えられる。(2s状態)

固有関数 $\varphi_{2s}(r) = (1 - \dfrac{Z}{2a_0} r)\exp(-\dfrac{Z}{2a_0} r)$

固有値 $E_{2s} = \dfrac{\hbar^2}{2m_e} E' = -\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\dfrac{Z^2}{4a_0^2} = -(\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0})^2 \dfrac{m_e}{\hbar^2}\dfrac{Z^2}{8}$

(IV) $\varphi(x,y,z) = xe^{-\alpha r}$ の場合。 (2p_x 軌道)

この場合、波動関数は r だけの関数ではないので、(4)式は使えない。そこでまず、

$$\varphi(x,y,z) = xf(r) \tag{10}$$

とおき、$\Delta\varphi(r)$ の表式を求めておこう。一般的に成り立つ積の微分の公式、

$\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} pq = \dfrac{\partial^2 p}{\partial x^2} q + 2\dfrac{\partial p}{\partial x}\dfrac{\partial q}{\partial x} + p\dfrac{\partial^2 q}{\partial x^2}$ を用いて、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} xf = 2\frac{\partial f}{\partial x} + x\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2\frac{x}{r}\frac{df}{dr} + x\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

ただし (10)式において r だけに依存する関数 $f(r)$ について成立する(2)式の関係を用いた。

また、上式と $\dfrac{\partial^2}{\partial y^2} xf = x\dfrac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ および $\dfrac{\partial^2}{\partial z^2} xf = x\dfrac{\partial^2 f}{\partial z^2}$ の和をとって、

$$\Delta xf = (\frac{2x}{r}\frac{df}{dr} + x\Delta f) = x(\frac{2}{r}\frac{df}{dr} + \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{df}{dr}) = x(\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4}{r}\frac{df}{dr})$$

ここでも r だけの関数 f に対する(3)式を用いた。この表式を(1)式に代入して整理すると、

$$x(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{4}{r}\frac{d}{dr} + \frac{2Z}{a_0}\frac{1}{r} + E')f(r) = 0 \tag{11}$$

の恒等式を得る。具体的に上式に $f(r) = e^{-\alpha r}$ を代入して、

$$x[\alpha^2 - \frac{4\alpha}{r} + \frac{2Z}{a_0}\frac{1}{r} + E']e^{-\alpha r} = x[\alpha^2 + E' + \frac{2}{r}(-2\alpha + \frac{Z}{a_0})]e^{-\alpha r} = 0 \tag{12}$$

上式が任意の点 (x,y,z) で恒等的に成立することから、$\alpha^2 + E' = 0$, $-2\alpha + \dfrac{Z}{a_0} = 0$

つまり、$\alpha = \dfrac{Z}{2a_0}$ および $E' = -\alpha^2 = -\dfrac{1}{a_0{}^2}\dfrac{Z^2}{4}$ は、(III) で求めた 2s の値と同一である。

また、問題の等方性より、$ye^{-\alpha r}$、$ze^{-\alpha r}$ でも(12)式の x 以外は共通で、同じ α, E' をもつ。

以上求めた固有関数をまとめて列記すると(あまり本質的ではない規格化定数を N と略す)、

$n=1, l=0, m=0$	$\varphi_{1s} = N_{1s}\exp(-\dfrac{Z}{a_0}r)$	$N_{1s} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}}(\dfrac{Z}{a_0})^{3/2}$
$n=2, l=0, m=0$	$\varphi_{2s} = N_{2s}(1-\dfrac{Z}{2a_0}r)\cdot\exp(-\dfrac{Z}{2a_0}r)$	$N_{2s} = \dfrac{1}{2\sqrt{2\pi}}(\dfrac{Z}{a_0})^{3/2}$

$$n=2, l=1, m=\pm 1 \qquad \varphi_{2px} = N_{2p}\, x \cdot \exp(-\frac{Z}{2a_0} r) = N_{2p}\, r \exp(-\frac{Z}{2a_0} r) \sin\theta \cos\phi$$

$$n=2, l=1, m=\pm 1 \qquad \varphi_{2py} = N_{2p}\, y \cdot \exp(-\frac{Z}{2a_0} r) = N_{2p}\, r \exp(-\frac{Z}{2a_0} r) \sin\theta \sin\phi$$

$$n=2, l=1, m=0 \qquad \varphi_{2pz} = N_{2p}\, z \cdot \exp(-\frac{Z}{2a_0} r) = N_{2p}\, r \exp(-\frac{Z}{2a_0} r) \cos\theta$$

$$N_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (\frac{Z}{a_0})^{5/2}$$

特に上の $2p_x, 2p_y$ 軌道は実数軌道で理解しやすいが、磁気量子数 m を特定した表現にはなっていない。量子数 (n, l, m) の水素様原子の軌道は、極座標を用いて、

$$\varphi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$= R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\phi + i \sin m\phi)$$

のように書けることが分かっている。$m=0$ の軌道は、ϕ 依存性を持たないので、$2p_z$ 軌道が対応する。また $m=\pm 1$ の場合の ϕ 依存性、つまり $\cos\phi \pm i\sin\phi = e^{\pm i\phi}$ の因子を持つようにするためには、上の表式から、$\varphi_{2px} \pm i\varphi_{2py}$ とする必要がある。$\varphi_{2px}, \varphi_{2py}$ は縮退した固有関数だから、

$$H\varphi_{2px} = E_2 \varphi_{2px}$$

$$H\varphi_{2py} = E_2 \varphi_{2py}$$

の第1式と、第2式に定数 $\pm i$ をかけた式の和を取ることにより、

$$H(\varphi_{2px} \pm i\varphi_{2py}) = E_2(\varphi_{2px} \pm i\varphi_{2py})$$

つまり、$\varphi_{2px}, \varphi_{2py}$ の代わりに $\varphi_{2px} \pm i\varphi_{2py}$ を固有関数としても何も問題はない。
そこで、次のように磁気量子数 m を特定した複素数の表現を用いることもある。

$$n=2, l=1, m=1 \qquad \varphi_{2p_{+1}} = N_{2p}\frac{1}{\sqrt{2}}(x+iy)\cdot\exp(-\frac{Z}{2a_0} r) = N_{2p}\frac{1}{\sqrt{2}} r \exp(-\frac{Z}{2a_0} r)\sin\theta \cdot e^{i\phi}$$

$$n=2, l=1, m=-1 \qquad \varphi_{2p_{-1}} = N_{2p}\frac{1}{\sqrt{2}}(x-iy)\cdot\exp(-\frac{Z}{2a_0} r) = N_{2p}\frac{1}{\sqrt{2}} r \exp(-\frac{Z}{2a_0} r)\sin\theta \cdot e^{-i\phi}$$

エネルギー固有値は、一般的に $E_n = -(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0})^2 \frac{m_e}{\hbar^2}\frac{Z^2}{2n^2}$ と書け、Bohr モデルと同じで量子数 n だけに依存する。