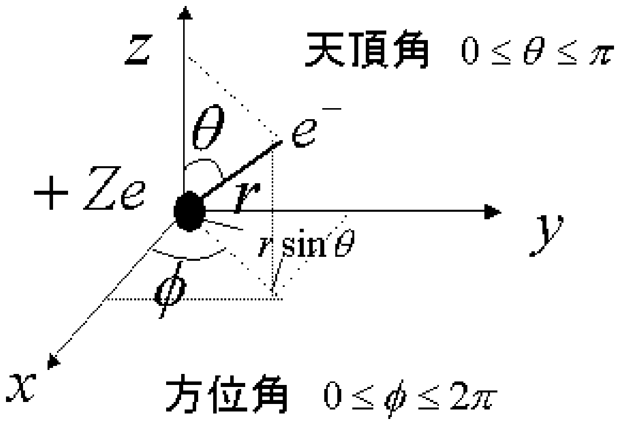
§4 水素原子の波動関数

デカルト座標で、*Schrödinger*方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]\varphi=E\varphi \quad \cdots(1)$$

極座標
$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases}$$



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\right.$$

$$\left.-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right]\varphi=E\varphi \quad \cdots(2)$$

$r\to\infty$において(2)式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\varphi=E\varphi$$ ･･･(3)に近似できる。

$$\varphi(r,\theta,\phi)=e^{-br}$$ と仮定してみる。

$$r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}=(x^2+y^2+z^2)^{\frac{1}{2}}$$

このとき

$$\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{1}{2}(x^2+y^2+z^2)^{-\frac{1}{2}}\cdot 2x=\frac{x}{r}$$ だから、

$$\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial x}=-b\frac{\partial r}{\partial x}e^{-br}=-b\frac{x}{r}\varphi$$

$$\cdot\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}=-b\frac{1}{r}\varphi+bx\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}\varphi-b\frac{x}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

$$=-\frac{b}{r}\varphi+bx\frac{1}{r^2}\frac{x}{r}\varphi+b^2\left(\frac{x}{r}\right)^2\varphi$$

$$=\left[-\frac{b}{r}+\frac{b}{r}\left(\frac{x}{r}\right)^2+b^2\left(\frac{x}{r}\right)^2\right]\varphi$$

$$\therefore\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi=\left[-\frac{3b}{r}+\frac{b}{r}+b^2\right]\varphi$$

$$=\left[-\frac{2b}{r}+b^2\right]\varphi$$

(1)の*Schrödinger*方程式に代入し

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[-\frac{2b}{r}+b^2\right]\varphi-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\varphi$$

$$=-\frac{\hbar^2b^2}{2m_e}\varphi+\left[\frac{\hbar^2b}{m_e}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right]\frac{1}{r}\varphi$$

$$=E\varphi$$ (rについて、恒等式)

つまり、

$$\frac{\hbar^2 b}{m_e} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}, E = -\frac{\hbar^2 b^2}{2m_e}$$

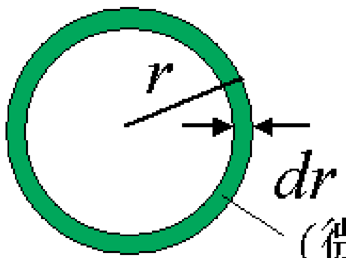
$$\therefore E = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 = -\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{2\hbar^2}$$

このときの波動関数は

$$\varphi = Ne^{-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{m_e}{\hbar^2}r} = Ne^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

(N：規格化定数、$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ (*Bohr*半径))

$$1 = \iiint \varphi^2 dxdydz = \int_0^\infty N^2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r}(4\pi r^2 dr)$$



(微小体積) $= 4\pi r^2 dr$

$$= 4\pi N^2\int_0^\infty e^{-\frac{2Z}{a_0}r} r^2 dr \quad \left(\frac{2z}{a_0}r = t\text{とすると}\right)$$

$$= 4\pi N^2\left(\frac{a_0}{2Z}\right)^3\int_0^\infty e^{-t}t^2 dt$$

$$= 4\pi N^2 \frac{a_0^3}{8Z^3}2 = N^2\pi\left(\frac{a_0}{Z}\right)^3$$

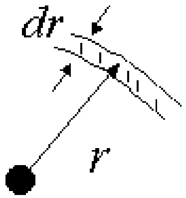
$$\therefore N = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$

以上より、水素原子の一つの状態が

$$\begin{cases} \varphi_{100} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Z}{a_0}r} \\ E_1 = -\left(\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \dfrac{m_e}{2\hbar^2} \end{cases}$$

と求まる。

・軌道の動径分布(s軌道)



原子核からr〜r+drの間の球殻の中に電子が存在する確率

$$D(r)dr = \left|\varphi(r)\right|^2 4\pi r^2 dr$$

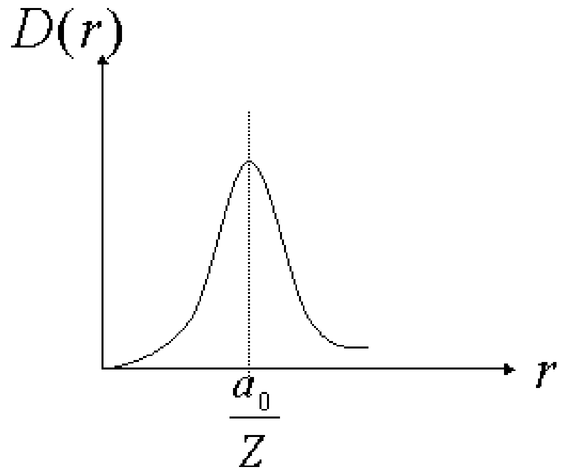
$$\therefore D(r) = 4\pi\left|\varphi(r)\right|^2 r^2$$

$$D(r) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2 e^{-\frac{2Z}{a_0}r}$$

$$D'(r) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left\{2r - \frac{2Z}{a_0}r^2\right\} e^{-\frac{2Z}{a_0}r}$$

$$D'(r) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left\{2r - \frac{2Z}{a_0}r^2\right\} e^{-\frac{2Z}{a_0}r}$$

$$= 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 2r\left\{1 - \frac{Z}{a_0}r\right\} e^{-\frac{2Z}{a_0}r}$$



水素原子の*Schrödinger*方程式

(1)又は(2)の解は極座標で、

- 固有関数

$$\varphi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

$$\text{3つの量子数}\begin{cases}\text{主量子数} & n=1,2,3,\cdots\\ \text{方位量子数} & l=0,1,\cdots,(n-1)\\ \text{磁気量子数} & m=-l,\cdots 0,\cdots l\end{cases}$$

- 固有値

$$E_n=-\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=\frac{E_1}{n^2}$$

$$=-\frac{13.6Z^2}{n^2}(eV)$$

量子数nのみに依存する。

$E=0$

E_3 — $3s$ — — — $3p$ — — — — — — $3d$

E_2 — $2s$ — — — $2p$

$$E_3=\frac{1}{9}E_1$$

$$E_2=\frac{1}{4}E_1$$

E_1 — $1s$

一電子原子のエネルギーはnのみに依存する。(純粋なCoulomb力の場合)

電子殻

K	$n=1/l=0/m=0$	$1s$	E_1
L	$n=2/l=0/m=0$	$2s$	$\frac{E_1}{2^2}$
	$l=1/m=-1,0,1$	$2p$	
M	$n=3/l=0/m=0$	$3s$	$\frac{E_1}{3^2}$
	$l=1/m=-1,0,1$	$3p$	
	$l=2/m=-2,-1,0,1,2$	$3d$	

§4.2　軌道の形

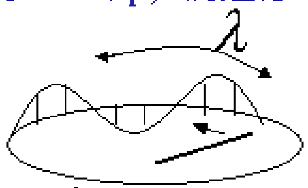
$R_{nl}(r)$: nが大きくなるにしたがって節(node)の数が増す $(n-l-1)$ 、また外側のrでも値を持つ。

$l=0$　　s軌道　　$r=0$で$R_{nl}(0)\neq 0$

$l=1$　　p軌道

2　　d軌道　　$\Big\}$ $R_{nl}(0)=0$

S軌道は角度依存性を持たないが、p,d軌道は角度依存性がある。



角運動量$L = r\times p = r\times\dfrac{h}{\lambda}$

↑

角度方向のde Broglie波長

$L^2 \Rightarrow \hbar^2 l(l+1) \Rightarrow s$軌道は$L=0$

角運動量Lが0でない(p,d等)場合、遠心力が働き、

$R_{nl}(0)=0$となる。

$$L = r\times p = mrv$$

$$遠心力 = m\frac{v^2}{r} = m\frac{1}{r}\left(\frac{L}{mr}\right)^2 = \frac{L^2}{mr^3}$$

方位量子数がlの場合の遠心力

$$= \frac{\hbar^2 l(l+1)}{mr^3}$$

s状態$(l=0)$の場合、遠心力$=0$

・軌道の形　$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$

角度方向

l が大きくなると角度方向の節が増える。

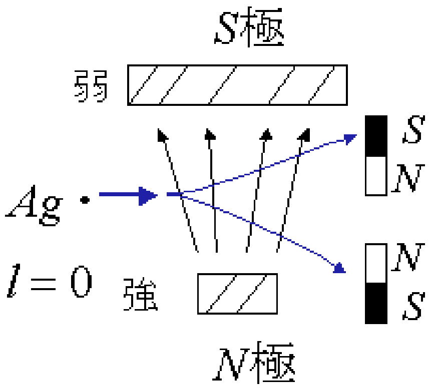
l個

・波動関数の直交性

$$\int \varphi^*{}_{n,l,m}\,\varphi_{n',l',m'}\,dv = \delta_{n,n'}\delta_{l,l'}\delta_{m,m'}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \text{のとき} \\ 0 & i \neq j \text{のとき} \end{cases}$$

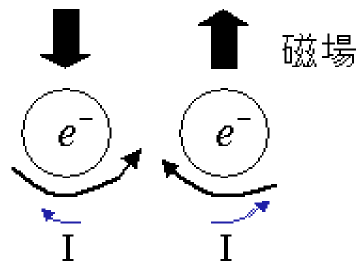
§ 4.3 スピン角運動量



Stern & Gerlachの実験

電子の自転運動に対応

2種類の方向性



スピン量子数

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

α　　β

水素様原子内の電子の状態は

量子数n, l, m, m_sの組で完全に決定される。

そのエネルギーは主量子数nのみに依存し、
l, m, m_sが異なっても同じ値を持つ。

復習

・1s,2s,2p軌道の概型

$$\varphi_{1s}(0) \neq 0, \varphi_{2s}(0) \neq 0$$

$$\varphi_{np}(0) = \varphi_{nd}(0) = 0$$ 遠心力

節面の数

・電子スピン

$$m_s = \frac{1}{2} \quad \uparrow$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad \downarrow$$

・軌道の動径分布

$$D_{1s}(r) = \left|\varphi_{1s}(r)\right|^2 4\pi r^2$$