水素原子　Part 1

・シュレディンガー方程式の限界

多体問題を厳密に解くことができない

1個の量子しか無理

原子は原子核と電子から成る→解けない

ボルン＝オッペンハイマー近似

原子核は電子に比べて質量が大きく動きにくい

電子から見て原子核は止まっていると考える

↓

電子が1個ならば解けるようになる！

水素様原子

H, He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}, …

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - k\frac{e^2}{r}\right)\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi)$$

ψは変数分離できるとする $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,Y(\theta,\varphi)$

動径関数　球面調和関数

∇^2の極座標表示

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}$$

$$-k\frac{e^2}{r}RY = ERY$$

整理すると

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{ke^2}{r}RY + ERY$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}$$

両辺に $\frac{2mr^2}{RY}$ をかけると

$$\frac{\hbar^2}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + 2mrke^2 + 2mr^2E$$

$$= -\frac{\hbar^2}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}$$

左辺：rのみ，右辺：θ,φのみ

この等式が常に成り立つ⇒ともに一定値になる

(左辺) $= \Lambda$，$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$とおく

$$-\frac{\hbar^2}{\Theta\Phi}\left\{\frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}\right\} = \Lambda$$

両辺に$\sin^2\theta$をかけて整理

$$\frac{\hbar^2}{\Theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \Lambda\sin^2\theta = -\frac{\hbar^2}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$

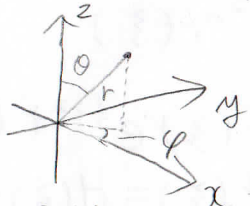
左辺：θのみ，右辺：φのみ

(左辺) $= \nu$ とおく

$$\hbar^2\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \nu\Phi = 0$$ 単純な微分方程式

$$\Phi = (C_1 + C_2)\cos(m\varphi) + (C_1 - C_2)\,i\sin(m\varphi)$$

$$= Ae^{im\varphi} \quad \left(m = \pm\frac{\sqrt{\nu}}{\hbar}\right)$$



$0 \leq \varphi < 2\pi$

$\Phi(0) = \Phi(2\pi)$

$\Phi(0) = A\times 1$

$\Phi(2\pi) = A\{\cos(2\pi m) + i\sin(2\pi m)\}$

$\cos(2\pi m) = 1$

$\sin(2\pi m) = 0$

mは整数　$0, \pm1, \pm2$

m：磁気量子数

$\Phi(\varphi) = A\, e^{im\varphi}$

規格化条件より

$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

$\varphi \to m$

その後の展開

$r \to n$，$\theta \to l$　3つの量子数で状態を表せる