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

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

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

$$\hbar^2\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \nu\Phi = 0$$

$$\Phi = Ae^{im\varphi}, \quad m = \pm\frac{\sqrt{\nu}}{\hbar}$$

$$\Phi(\varphi+2\pi) = Ae^{im\varphi+2\pi im} = Ae^{im\varphi}$$

$$e^{2\pi im} = 1$$

$$e^{2\pi im} = \cos(2\pi m) + i\sin(2\pi m) = 1$$

$\cos(2\pi m) = 1$ かつ $\sin(2\pi m) = 0$

$m = 0, \pm1, \pm2$　磁気量子数

規格化条件

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi \, d\varphi = A^2 \cdot 2\pi = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

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