

# 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=オッボンハイマー近似

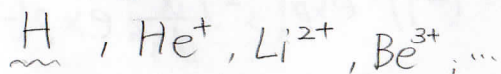
原子核は電子に比べて質量が大きく動きにくい

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



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

$\psi$  は変数分離できるとする  $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$   
重半径関数 球面調和関数

$\nabla^2$  の極座標表示

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

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

$$- k\frac{e^2}{r} R Y = E R Y$$

整理すると

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{k e^2}{r} R Y + E R Y$$

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

両辺に  $\frac{2m r^2}{R Y}$  をかけると

$$\frac{\hbar^2}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + 2m r k e^2 + 2m r^2 E$$

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

左辺:  $r$  のみ, 右辺:  $\theta, \varphi$  のみ

この等式が常に成り立つ  $\Rightarrow$  ともに一定値になる

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$m = 0, \pm 1, \pm 2$  磁気量子数

規格化条件

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

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

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