７月９日授業

６．４　水素原子のオービタル

水素型原子　中心に +Ze の核電荷（水素の場合 Z=1）

(6.7) 式の動径部分を$-\hbar^2\beta$ とおき、$\beta = l(l+1)$ とすると

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E\right]R(r)=0 \qquad (6.43)$$

$y(r) = r\,R(r)$ と置くと

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2y}{dr^2}+\left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E\right]y=0$$

となる。ここでパラメータを導入する。

$a_0=\dfrac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$　ボーア半径および $\sigma = Z\dfrac{r}{a_0}$ それから $\eta=\dfrac{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}{m_e e^4 Z^2}E$ と置く。こうすると

$$\frac{d^2y}{d\sigma^2}+\left[\frac{2}{\sigma}-\frac{l(l+1)}{\sigma^2}\right]y+\eta\,y=0$$

と書ける。$r\sim 0$ の所でy が σ^l 依存となり、$r\to\infty$ で $y\to 0$ となるためには $\eta = -1/n^2$ でなければばならない。すると

$$E_n=-\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\,2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2}\qquad (n=1,2,3,\ \cdots\ n\geq l+1) \qquad (6.44)$$

$$=-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{Z^2}{n^2}\qquad (n=1,2,3,\ \cdots\ n\geq l+1) \qquad (6.45)$$

となる。ここに n は主量子数と言われ、$n-1\geq l\geq 0$ である。動径部分の波動関数は

$$R_{nl}(r)=-\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}}r^l e^{-rZ/na_0}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2rZ}{na_0}\right) \qquad (6.47)$$

$$=-\frac{2}{n^2}\left\{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2\sigma}{n}\right)^l e^{-\sigma/n}L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\sigma}{n}\right)$$

であり、この $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ をラゲール陪多項式と言い次のように書かれる。

$$L_{n+l}^{2l+1}(x)=-\sum_{k=0}^{n-l-1}\frac{[(n+l)!]^2(-x)^k}{(2l+1+k)!\,(n-l-1-k)!\,k!} \qquad (9)$$

動径部分の波動関数もまた規格化されている。

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r)\,R_{nl}(r)\,r^2\,dr=1 \qquad (6.48)$$

水素型原子の全波動関数は

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\, Y_l^m(\theta,\phi) \tag{6.49}$$

である。

直交関係は

$$\int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi^*_{n'l'm'}\, \psi_{nlm} = \delta_{nn'}\,\delta_{ll'}\,\delta_{mm'} \tag{6.51}$$

となる。

表　オービタルの動径部分 **Z** は核の原子番号である

$R_{nl}(r)$

$$R_{1s}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\, e^{-Zr/a_0}$$

$$R_{2s}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{2p}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{3s}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} \left\{1 - \frac{2}{3}\frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right\} e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3p}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \left(1 - \frac{1}{6}\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{3d}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

6．5　s オービタル

水素型波動関数は３つの量子数で記述される。

$\boldsymbol{n}$　　主量子数　エネルギーを決める

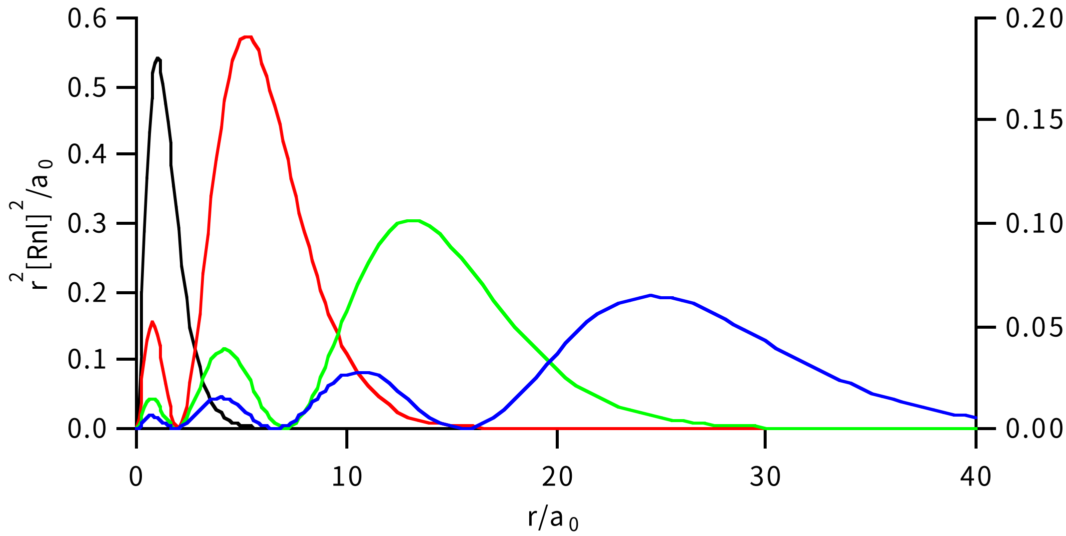
$\boldsymbol{l}$　　角運動量量子数（方位量子数）$\boldsymbol{l = 0, 1, 2, \cdots n-1}$

　　$\boldsymbol{l}$ の値に従って慣習上次のように呼ばれる。

0　　s　sharp
1　　p　principal
2　　d　diffuse
3　　f　fundamental
4~　　g~　以降アルファベット順

$\boldsymbol{m}$　　磁気量子数　$\boldsymbol{2l+1}$ 重に縮重　$\boldsymbol{m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l}$

　　磁場の存在下で分裂する（ゼーマン効果）



水素原子の動径部分の確率密度　１ｓ，２ｓ，３ｓ，４ｓオービタル

水素原子（**Z=**1）の最低エネルギー状態は 1s 状態である。表より

$$R_{1s} = a_0^{-3/2}\, 2\, e^{-r/a_0}$$

である。動径部分の規格化より

$$\int_0^\infty [R_{1s}]^2 r^2 dr = \frac{4}{a_0^3}\int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr = 1 \qquad (6.52)$$

を得る。この式から電子が $r \sim r + dr$ 間に存在する確率は $[R_{nl}]^2 r^2 dr$ になる。上に示した図は $[R_{nl}]^2 r^2$ をプロットしたものである。動径関数の節の数は $n - l - 1$ 個ある。

1s 状態では電子が $r \sim r + dr$ に存在する確率（**Prob**）は

$$Prob = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr \qquad (6.53)$$

となる。角度部分は

$$Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$$

である。これも規格化されている。

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_0^{0*} Y_0^0 = 1$$

1s 状態では角度依存性はなくなり球対称である。1s 状態の完全な波動関数は

$$\psi_{1s} = R_{1s}\, Y_0^0 = (\pi a_0{}^3)^{-1/2}\, e^{-r/a_0} \tag{6.54}$$

となる。規格化条件は

$$\int_0^{\infty} dr\, r^2 \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi_{1s}^* \psi_{1s} = 1$$

である。1s 状態に居る 1s 電子が $r \sim r + dr$ 間に存在する確率は

$$\begin{aligned} Prob(1s) &= r^2\, dr \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi_{1s}^* \psi_{1s} \\ &= \frac{4}{a_0{}^3}\, r^2\, e^{-2r/a_0}\, dr \end{aligned} \tag{6.55}$$

となる。

動径関数の積分に必要な関係は

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x}\, dx = \left[-\frac{e^{-\alpha x}}{\alpha}\right]_0^{\infty} = 0 - \frac{-1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha}$$

今まで行ってきたようにこの両辺を α で繰り返し微分すると。

$$\frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x}\, dx = (-1)^n \int_0^{\infty} x^n\, e^{-\alpha x}\, dx$$

$$\frac{d^n}{d\alpha^n} \frac{1}{\alpha} = (-1)^n\, \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

これより次の関係式が得られる。宿題 7 問 3 を参照

$$\int_0^{\infty} x^n\, e^{-\alpha x}\, dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

1s 電子の平均位置は

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{1s} &= \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi_{1s}^*\, r\, \psi_{1s} \int_0^{\infty} r^2\, dr \\ &= \frac{4}{a_0{}^3} \int_0^{\infty} r^3\, e^{-2r/a_0}\, dr = \frac{4}{a_0{}^3}\, \frac{3!}{(2/a_0)^4} = \frac{3}{2}\, a_0 \end{aligned} \tag{6.56}$$

と計算できる。1s 電子の存在確率が最大になる位置は

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\, e^{-2r/a_0}\right) = \left(2r - \frac{2}{a_0}\, r^2\right) e^{-2r/a_0} = 0$$

$$\mathrm{Pr}obe(1s)_{\max} = a_0$$

これはボーア半径の位置であることが分かる。

６．６　p オービタル（位相因子の影響があるので注意）

$l = 1$ の状態（p オービタル）の波動関数は球対称ではなくなる。
３つの p オービタルの内もっとも簡単なY_1^0 をp_zととる。

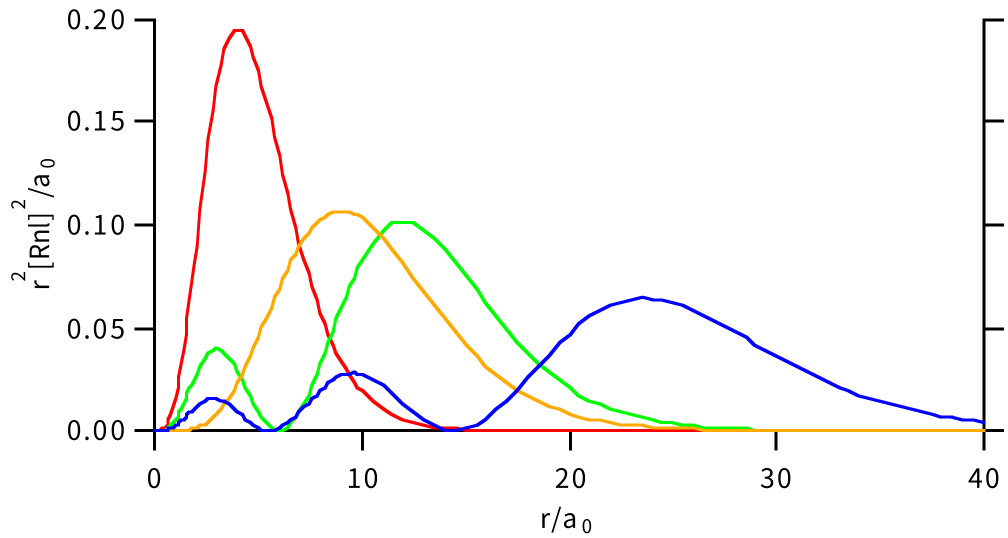
$$p_z = Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{z}{r} \tag{6.60}$$

p オービタルは接球面図としてよく示される。p_z オービタルは xz 平面で $r = \cos\theta$ の描く軌跡で示される。計算すると $(z \pm \frac{1}{2})^2 + x^2 = (\frac{1}{2})^2$ が得られる。
$m \neq 0$ の場合は複素数となるので次のような１次結合を使って実数化する。

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\phi = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{x}{r}$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\sin\phi = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\frac{y}{r} \tag{6.62}$$

$l = 2$ の状態（d オービタル）の波動関数も$|m|$の等しいもの同士を組み合わせて実数化して用いられる。（宿題）



水素原子の動径部分の確率密度　２p，３p，４p，３dオービタル

表６．５　水素型原子の波動関数　$\sigma = Zr / a_0$

ψ_{nlm}

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma)\, e^{-\sigma/2}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma\, e^{-\sigma/2} \cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \mp \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma\, e^{-\sigma/2} \sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)\, e^{-\sigma/3}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2)\, e^{-\sigma/3} \cos\theta$$

$$\psi_{31\pm1} = \mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2)\, e^{-\sigma/3} \sin\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\psi_{32\pm1} = \mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta\, e^{\pm i\phi}$$

$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta\, e^{\pm i2\phi}$$

7．1　変分法

系の基底状態の波動関数を ψ_0 エネルギーを E_0 とするとシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \tag{7.1}$$

となる。この式に左から ψ_0^* を掛けて積分すると基底状態のエネルギーは

$$E_0 = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 \, d\tau \Big/ \int \psi_0^* \psi_0 \, d\tau \tag{7.2}$$

となる。試行関数 ϕ を用いてエネルギーを計算すると

$$E_\phi = \int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \Big/ \int \phi^* \phi \, d\tau \tag{7.3}$$

となり、計算したエネルギーは常に

$$E_\phi \geq E_0 \tag{7.4}$$

である。真の波動関数が用いられたときには等号が成り立つ。

7．2　一次の試行関数

関数の一次結合をとり、試行関数とする。

$$\phi = \sum_{n=1}^{N} c_n f_n \tag{7.25}$$

例として $N = 2$ とし、c も f も実数（実関数）とすると

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

$$\begin{aligned}\int \phi \hat{H} \phi \, d\tau &= \int (c_1 f_1 + c_2 f_2) \hat{H} (c_1 f_1 + c_2 f_2) \, d\tau \\ &= c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 \, d\tau + c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2 \, d\tau + c_2 c_1 \int f_2 \hat{H} f_1 \, d\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 \, d\tau \\ &= c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_2 c_1 H_{21} + c_2^2 H_{22} \end{aligned} \tag{7.26}$$

ここで

$$H_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j \, d\tau \tag{7.27}$$

である。エルミート演算子が満たすべき関係はここでは

$$\int f_i \hat{H} f_j \, d\tau = \int f_j \hat{H} f_i \, d\tau \tag{7.28}$$

である。即ち $H_{ij} = H_{ji}$ である。この関係を用いると 7.26 式は

$$\int \phi \hat{H} \phi \, d\tau = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \tag{7.29}$$

となる。同様にして

$$\begin{aligned}\int \phi \phi \, d\tau &= \int (c_1 f_1 + c_2 f_2)^2 \, d\tau \\ &= c_1^2 \int f_1 f_1 \, d\tau + 2c_1 c_2 \int f_1 f_2 \, d\tau + c_2^2 \int f_2 f_2 \, d\tau \\ &= c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} \end{aligned} \tag{7.30}$$

となる。ここでは

$$S_{ij} = S_{ji} = \int f_i f_j \, d\tau \tag{7.31}$$

である。エネルギーはパラメータ c_1, c_2 の関数であり次のように表せる。

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \tag{7.32}$$

この式を次の様に書き直して

$$E(c_1, c_2)\,[c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}] = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \tag{7.33}$$

c_1 で微分すると次のようになる

$$\frac{\partial E}{\partial c_1}[c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}] + E\,[2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}] = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \tag{7.34}$$

エネルギーの最小値を求めているので $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ であるから

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \tag{7.35}$$

である。同様にして c_2 で微分して

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \tag{7.36}$$

が得られる。 7.35 式と 7.36 式は係数 c_1, c_2 の連立１次方程式である。この方程式が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解を持つのは係数の行列式がゼロの時である。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{7.37}$$

これを永年行列式という。得られるエネルギーに関する式を永年方程式という。