第9回 水素原子の解(2)

井戸型のようなモデルではなく、化学らしく
水素原子のシュレディンガー方程式を解く
(分子の波動関数の基礎として重要)

シュレディンガー方程式を解くとは？(復習)

1. シュレディンガー方程式を立てる(済)
2. 微分方程式を解きあたりをつける(答え見た)
3. 規格化をして波動関数を決定する(答え見た)
4. エネルギーを出す (前回もやったけど今日もやる)
5. 波動関数を図示する (今日やる)

1. シュレディンガー方程式を立てる (復習)

水素原子のシュレディンガー方程式

直交座標

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

運動エネルギー演算子

ポテンシャルエネルギー演算子

極座標

同じもの

同じもの

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\phi)$$

$$=E\Psi(r,\theta,\phi)$$

極座標では変数分離でr, θ, φに分けて解ける。

3次元のシュレディンガー方程式
(水素原子の解の答え)

水素原子の量子数
シュレディンガー方程式を解くと出てくる制約

n(主量子数) = 1, 2, ⋯
高校で習うところのK殻、L殻、M殻を表す。

l (方位量子数) = 0, ⋯, n−1
軌道角運動量の量子数。
それぞれ *s*, *p*, *d*, *f* 軌道と呼ばれる。

m(磁気量子数) =-l, -l+1, ⋯, l-1, l
2l+1個存在。磁場や電場をかけない限り縮退している。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解:量子数）

n(主量子数)	l(方位量子数)	m(磁気量子数)	表記
1 (K殻)	0 (s)	0	$1s_0$
2 (L殻)	0 (s)	0	$2s_0$
2 (L殻)	1 (p)	-1, 0, 1	$2p_{-1}$,$2p_0$,$2p_1$
3 (M殻)	0 (s)	0	$3s_0$
3 (M殻)	1 (p)	-1, 0, 1	$3p_{-1}$, $3p_0$, $3p_1$
3 (M殻)	2 (d)	-2,-1,0,1,2	$3d_{-2}$, $3d_{-1}$, $3d_0$, $3d_1$, $3d_2$

n, lが同じもの($2p_{-1}$,$2p_0$,$2p_1$)は、
mが異なってもエネルギーは同じ(=縮退している)

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の実際の波動関数）

例　n=3, l =2, m=1のとき　➔　3d_1軌道と表す

$$\Psi_{3d_1}(r,\theta,\phi) = R_{3,2}(r)Y_{2,1}(\theta,\phi) = R_{3,2}(r)\Theta_{2,1}(\theta)\Phi_1(\phi)$$

$$\Psi_{3d_1} = \boxed{A_{3d}\frac{r^2}{a_0^2}\exp(-r/3a_0)}\boxed{\left[\frac{1}{2}\sqrt{15}(\sin\theta\cos\theta)\right]}\boxed{\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(i\phi)\right)}$$

$R_{3,2}(r) = R_{3d}(r)$　　$\Theta_{2,1}(\theta)$　　$\Phi_1(\phi)$

定数部分をまとめて新しい文字(B)で置く

$$\Psi_{3d_1} = B\frac{r^2}{a_0^2}\exp(-r/3a_0)(\sin\theta\cos\theta)\exp(i\phi)$$

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子のエネルギー）

例：$3d_1$軌道のエネルギーを求めたい

$$\hat{H}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]$$

a_0で表現

$$\hat{H}=\frac{\hbar^2}{m}\left[-\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{1}{a_0 r}\right]$$ を

$$\Psi_{3d_1}=B\frac{r^2}{a_0^2}\exp\left(-r/3a_0\right)\left(\sin\theta\cos\theta\right)\exp\left(i\phi\right)$$ に作用させて計算

計算結果が定数 × Ψ_{3d_1} となれば成功
ただし定数にr,θ,φは含めてはならない

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子のエネルギー）

手でもやればできるとは思うが、間違いやすい

計算ソフト(Maple)で計算してみる

<u>方法のアウトライン</u>

$$\Psi_{3d_1} = B\frac{r^2}{a_0^2}\exp\left(-r/3a_0\right)\left(\sin\theta\cos\theta\right)\exp\left(i\phi\right)$$ を定義し

$$E_{3d_1} = \frac{\hat{H}\Psi_{3d_1}}{\Psi_{3d_1}}$$

$$= \frac{\frac{\hbar^2}{m}\left[-\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{1}{a_0 r}\right]\Psi_{3d_1}}{\Psi_{3d_1}}$$

を計算すればよい。（定数Bに結果は依存しない➔省略可）

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子のエネルギー）

ラプラシアン(∇ ²)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right)$$

長い演算子を略記する
ラプラシアンまたはナブラ2乗と呼ばれる

$$\text{ナブラ}:\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$E_{3d_1} = \frac{\hat{H}\Psi_{3d_1}}{\Psi_{3d_1}} = \frac{\hbar^2}{m}\times\frac{\left[-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{a_0 r}\right]\Psi_{3d_1}}{\Psi_{3d_1}}$$

これを計算すればよい！(少しシンプル)