

# 10章 He 原子

## 0. 補

### 水素類似原子

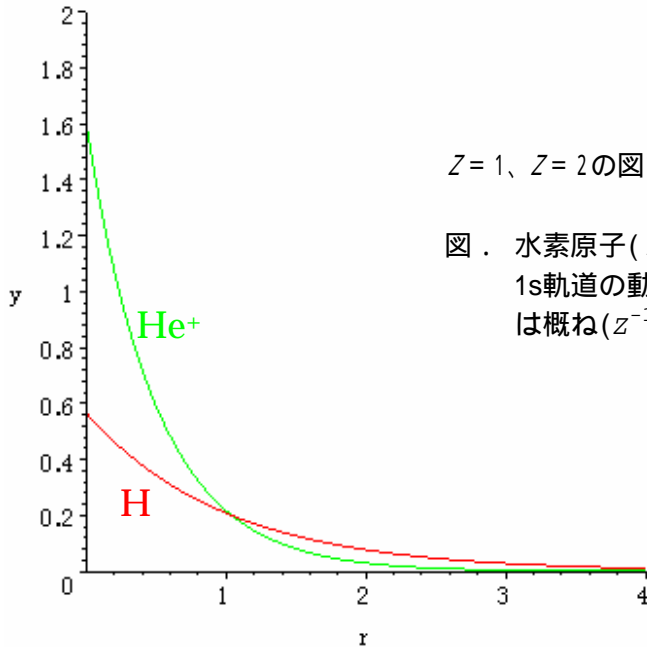
He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, Be<sup>3+</sup>, B<sup>4+</sup>, C<sup>5+</sup>, ... Hg<sup>79+</sup>, ... のように原子核と1個の電子からなる原子を水素類似原子(水素様原子、hydrogen-like atom)と呼ぶ。水素原子とは原子核の電荷  $Z$  だけが異なるので、その方程式は水素原子と同様に解ける。エネルギーは、

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1)$$

である。波動関数は前章の式のボーア半径の部分  $r_B \rightarrow r_B / Z$  と置き換えれば得られる。例えば、

$$\phi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{Z}{r_B} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{Zr}{r_B} \right]. \quad (2)$$

以下に  $Z = 1$  (H) と  $Z = 2$  (He<sup>+</sup>) を比較して示す。



$Z = 1, Z = 2$  の図を表示する。(横軸は Bohr 半径を 1 としている)。

図. 水素原子 ( $Z = 1$ : 赤) とヘリウム原子イオン ( $Z = 2$ : 緑) 1s 軌道の動径成分 (長さ: 原子単位)。  $Z$  が増加すると軌道は概ね ( $Z^{-1}$ ) に収縮する。

## 1. He 原子の波動関数の形

He 原子は1個のプロトンと2個の電子からなる3粒子系である。厳密な波動関数の解析的な関数形を書くことはできない。勿論、手間を厭わなければ、数値的にはいくらでも正確に Schrodinger 方程式を解くことができる。

2電子系であることで新たに生じることを記す。電子は(プロトンもそうですが)フェルミ粒子であるので同種の粒子が同じ場所で同じ状態をとることができない。これは Pauli の排他律とも呼ばれている。電子はその内部にスピン座標とそれで定義されるスピン角運動量を持っている。スピン関数のとりうる値は  $s_z = \hbar/2$  or  $-\hbar/2$  の2種類である。それゆえ、He 原子は、空間的状态が 1s 状態  $\phi_{100}(\mathbf{r})$  である電子を2個持つことができる。それらの2個の電子はスピン角運動量の状態が異なる電子である。もし3電子系の Li 原子であれば、空間的状态が 1s 状態  $\phi_{100}(\mathbf{r})$  である電子は2個しか存在せず、もう1個の電子は  $\phi_{100}(\mathbf{r})$  と異なる状態、たとえば 2s 状態  $\phi_{200}(\mathbf{r})$ 、をとる。

上述の状況を表現するために、空間関数  $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$  のほかにスピン波動関数  $\omega_s(\sigma)$  を考える。ここで、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$  は空間座標であり、 $\sigma$  はスピン座標である。通常は、

$$\alpha(\sigma) = \omega_{\frac{1}{2}}(\sigma), \quad \beta(\sigma) = \omega_{-\frac{1}{2}}(\sigma) \quad (3)$$

のように表記し、 $\alpha$  スピンの電子、 $\beta$  スピンの電子、と呼び慣らわす。1 電子の波動関数は、

$$\psi_{nlms}(\mathbf{x}) = \phi_{nlm}(\mathbf{r})\omega_s(\sigma) = \begin{cases} \phi_{nlm}(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \cdots s=1/2 \\ \phi_{nlm}(\mathbf{r})\beta(\sigma) \cdots s=-1/2 \end{cases} \quad (4)$$

となる。ここで  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma) = (x, y, z, \sigma)$  は電子座標。 $\alpha$  と  $\beta$  には具体的な関数形は想定していないが規格直交性を持った関数であると仮定する。

$$\int \alpha(\sigma)^* \alpha(\sigma) d\sigma = 1, \quad \int \beta(\sigma)^* \beta(\sigma) d\sigma = 1 \quad (5)$$

$$\int \alpha(\sigma)^* \beta(\sigma) d\sigma = 0, \quad \int \beta(\sigma)^* \alpha(\sigma) d\sigma = 0 \quad (6)$$

また、前章の水素原子の Schrodinger 方程式はスピン座標  $\sigma$  が含まれていない。そのような場合には(4)式のように空間関数とスピン関数は厳密に変数分離できる。

### 全波動関数

2 電子系の波動関数を次式のように書く。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

$\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$  は電子の座標。原子核の座標は原点に固定する(これは近似である: Born-Oppenheimer 近似)。

### 反対称化波動関数

フェルミ粒子の性質は反対称化波動関数によって表現できる。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (7)$$

一般に、スピンが  $\hbar$  単位で半整数  $1/2, 3/2, \dots$  である粒子系の波動関数はその粒子の交換に関して波動関数は反対称である。例えば、2 個の電子がそれぞれ  $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)$  と  $\phi_{100}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2)$  の状態であり、何の相互作用も及ぼさずに運動していれば、その波動関数は、

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \times \phi_{100}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2)$$

であるべきだが、フェルミ粒子の性質により、この波動関数は不適切である。2 個の電子の同等性(区別できない性質)にも反する。実際には次式である。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \times \phi_{100}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) - \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) \times \phi_{100}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2)] \quad (8)$$

因数分解して示すと次式になる。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]$$

とすればよい。上式の番号 1 と 2 を入れ替えれば符合が異なる関数になることがわかるであろう。 $\sqrt{2}$  は規格化のためにつけてある。つまり次式を成立させるために  $\sqrt{2}$  で割ってある。

$$\iint \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)^* \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = 1 \quad (9)$$

2 個の電子が同じ状態、例えば  $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)$  と  $\phi_{100}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2)$  の状態にあれば(8)式と同じ方式で作った波動関数は消滅することが解る。

### 1重項状態と3重項状態

2つの電子の空間関数の状態が異なる場合、つまり、1個の電子が1s状態 $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)$ となり、もう1個の電子が2s状態 $\phi_{200}(\mathbf{r}_2)$ になる場合、を考えよう。電子の同等性と波動関数の反対称性を考えると、以下の波動関数が可能である。

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) + \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (10)$$

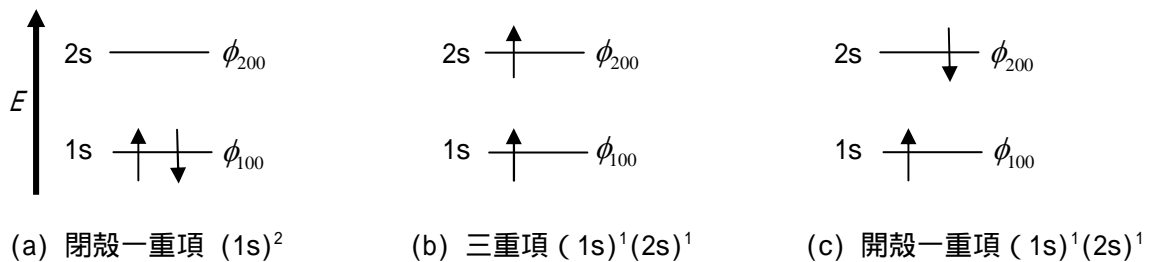
$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (11)$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)] \cdot \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) \quad (12)$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)] \cdot \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \quad (13)$$

(8)や(10)は独立に1個の状態で存在しており、1重項状態と呼ばれる。(11)(12)(13)は空間関数部分と同じなので、同じエネルギーを与え(磁氣的相互作用を無視しているのでスピン関数はエネルギーに関与しない) 三重項状態と呼ばれる。

厳密ではないのだが、多電子系の電子状態はそれぞれの電子がどの状態をとるかで示される。例えばHe原子の場合には、上述の3種類の状態は下図になる。



矢印 は電子スピンを表現している。

### 1重項と3重項のエネルギー差

He原子において、1s軌道と2s軌道を1個ずつ電子が占有する場合、一重項と三重項が存在することを示した。一重項のエネルギー $^1E$ と三重項のエネルギー $^3E$ を計算しておこう。スピン多重度は通常記号の左上の添字で示すのが慣わしである。

He原子のSchrodinger方程式を示す。

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = E\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1|} \right] + \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &= \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (15)$$

エネルギー項は $\hat{H}$ に押し込めてある( $\hat{H}$ をハミルトニアンと呼んでいる) この $\hat{H}$ にはスピン座標が含まれていないので $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と書いた。 $\hat{h}(\mathbf{r})$ は $\text{He}^+$ (1電子系)のハミルトニアンである。

エネルギーを計算する。(14)(15)式からスピン関数部分はエネルギーに寄与しないことが推測できるであろう。(12)式のエネルギーは

$${}^3E = \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)]^* \cdot [\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]^* H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)] \cdot [\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2$$

この式を展開し、部分的に積分し、 $\phi_{100}(\mathbf{r})$  と  $\phi_{200}(\mathbf{r})$  の規格直交性を考慮すると、

$${}^3E = \frac{1}{2} \int [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)]^* (\hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) \\ \times [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2) - \phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ \times \int \alpha(\sigma_1)^* \alpha(\sigma_1) d\sigma_1 \cdot \int \alpha(\sigma_2)^* \alpha(\sigma_2) d\sigma_2 \\ = \frac{1}{2} \left[ \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ - \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ + \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ + \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ + \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ + \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ + \left. \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \\ = \frac{1}{2} \left[ \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right. \\ - \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ - \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ + \left. \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \hat{h}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\
& - \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\
& - \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{100}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\
& + \int \phi_{200}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \cdot \int \phi_{100}(\mathbf{r}_2)^* \hat{h}(\mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\
& + 2J_{12} - 2K_{12} ] = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} - K_{12}
\end{aligned}$$

となる。但し、

$$\varepsilon_k \equiv \int \phi_{k00}(\mathbf{r})^* \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_{k00}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{He}^+ \text{原子の } 1s, 2s \text{ のエネルギー}$$

$$J_{12} \equiv \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$K_{12} \equiv \int \phi_{100}(\mathbf{r}_1)^* \phi_{200}(\mathbf{r}_2)^* \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$J$ を2電子クーロン積分、 $K$ を2電子交換積分、と呼んでいる。 $J$ は古典的な電荷分布間のクーロン反発ポテンシャルである。即ち、波動関数の2乗  $\rho_1(\mathbf{r}) = \phi_{100}(\mathbf{r})^* \phi_{100}(\mathbf{r})$  と  $\rho_2(\mathbf{r}) = \phi_{200}(\mathbf{r})^* \phi_{200}(\mathbf{r})$  を電子密度分布であるとするとき次式のように書き換えられる。

$$J_{12} = \int \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

一方、 $K$ はこのような古典的な解釈ができない： $J$ に比べて波動関数が入れ替わっているのが交換積分と呼ばれる。

交換積分は元を辿ると波動関数の反対称性から生じている。言い換えれば Pauli の排他律から生じている。同種のスピンの電子が存在する3重項では、Pauli の排他律の制約から2つの電子が近か付けないので、その分だけ電子間のクーロン反発が減る、それゆえに全エネルギーは低下する(安定となる)、と解釈されている。

次に一重項のエネルギーを計算する。(10)式のエネルギー計算を省略して結果だけを示すと、

$${}^1E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} + K_{12}$$

となる。従って、一重項と三重項のエネルギー差  $\Delta = {}^1E - {}^3E$  は次式となる。

$$\Delta = {}^1E - {}^3E = 2K_{12} > 0$$

従って、同じ空間状態が関与している場合、三重項は一重項よりエネルギーが低いことが解る。また、(8)式のエネルギーは、 $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$  なので、このエネルギーが他よりも圧倒的に低い(安定)。

問題：(8)式の波動関数で表されるエネルギーを(14)(15)式から計算せよ。次の定義を使ってよい。

$$\varepsilon_1 = \int \phi_{100}^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \phi_{100}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$J_{11} = \iint \phi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{100}^*(\mathbf{r}_2) \hat{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$