水素類似原子と原子座標について

水素原子の原子核は陽子であり，その電荷は $+e$ である．同様に He^+，Li^{2+},... を考えると，原子核の電荷が増えるだけで，原子核1つ，電子1つの系であることには変わりはなく，水素原子と同様に波動関数を求めることができる．このような原子（イオン）を水素類似原子とよぶ．今，水素類似原子の原子核の電荷を $+Ze$ として，その波動関数がどのようになるか考えよう．

水素原子の Schorödinger 方程式において，静電ポテンシャル $V(r)$

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{1}$$

の代わりに

$$V'(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{2}$$

とすることに他ならない．求めたい固有関数 Ψ を同じように $R(r)Y(\theta,\phi)$ として変数分離を行うと，この $V'(r)$ は動径関数の方にしか入って来ないので，水素類似原子の $Y(\theta,\phi)$ は水素原子のそれと同じであることがわかる．

次に動径関数とエネルギーを考えよう．水素原子と区別するために動径関数を R'，エネルギーを E' とする．極座標に直して変数分離をおこなった後の方程式 (テキスト p.161 の動径関数の方程式 (A1.1)) を (2) 式を用いて書き直すと

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R'}{\partial r}\right) + \Big[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E' + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\Big]R' = 0 \tag{3}$$

となる．まず，$a = a_0/Z$ として，$\rho' = Zr/a_0 = r/a$ とすると，第1回目の小テストでやったように

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{a}\frac{\partial}{\partial \rho'} \tag{4}$$

であるので，

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = \frac{1}{a^2}\frac{1}{\rho'^2}\frac{\partial}{\partial \rho'}\left(\rho'^2\frac{\partial}{\partial \rho'}\right) \tag{5}$$

となる．これらを用いて (3) を ρ' で書き直すと

$$\frac{1}{a^2}\frac{1}{\rho'^2}\frac{\partial}{\partial \rho'}\left(\rho'^2\frac{\partial R'}{\partial \rho'}\right) + \Big[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E' + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a\rho'}\right) - \frac{1}{a^2}\frac{l(l+1)}{\rho'^2}\Big]R' = 0 \tag{6}$$

$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$ に注意して，両辺に a^2 をかけると

$$\frac{1}{\rho'^2}\frac{\partial}{\partial \rho'}\left(\rho'^2\frac{\partial R'}{\partial \rho'}\right) + \Big[\frac{2\mu E' a^2}{\hbar^2} + \frac{2}{\rho'} - \frac{l(l+1)}{\rho'^2}\Big]R' = 0 \tag{7}$$

となり，見かけ上方程式から Z を除くことができる．

ここまでの手続きをもう一度水素原子の場合と比べてみよう．水素原子では $Z=1$ すなわち $\rho = r/a_0$ として，p.161 の (A1.1) 式を a_0 および ρ で表すと，結局上の式の a が a_0 に，ρ' が ρ に変わるだけである．これは単に違う記号を用いただけと見なせ，その方程式の解も当然記号が変わるだけである．したがって，逆に水素類似原子の場合，水素原子の動径関数およびエネルギーの式で ρ を ρ' に，a_0 を a に置き換えてやればよいことになる．

したがって，(7) 式のエネルギーの項と水素原子のそれは同じ値になるので

$$\frac{2\mu E' a^2}{\hbar^2} = \frac{2\mu E a_0^2}{\hbar^2} \tag{8}$$

となるはずである．したがって水素類似原子のエネルギーは水素原子のエネルギー E に対して

$$E' = Z^2 E \tag{9}$$

となることがわかる．動径関数も同様に，上の置き換えを行うと，例えばプリント 4 にある 1s 軌道の動径関数は

$$\begin{aligned} R'_{1,0} &= 2\left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho'} \\ &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \end{aligned} \tag{10}$$

となる．

さて，このような議論をする時，e や $4\pi\epsilon_0$ などがあると非常に見通しが悪い．そこで原子単位をいうものを考える．この単位は，電荷，質量，長さ，およびエネルギーの単位をそれぞれ e, m, $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$, および $2w_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = \hbar^2/ma_0^2$ とするものである．例えば電子の電荷は -1 などとなる．この原子単位を用いると，ハミルトニアン $\hat{H}$ などが簡単になる．

例えば通常の単位で水素類似原子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{11}$$

である．原子単位で測った量の値を添字 au を付けて表すと，通常の単位による量とは

$$\begin{aligned} &x = a_0 x_{\mathrm{au}}, r = a_0 r_{\mathrm{au}}, \hat{H} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\hat{H}_{\mathrm{au}} \\ &\nabla^2 = \frac{1}{a_0^2}\nabla_{\mathrm{au}}^2 \end{aligned} \tag{12}$$

となる．これを使うと (11) 式のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mathrm{au}} &= \frac{4\pi\epsilon_0 a_0}{e^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{a_0^2}\nabla_{\mathrm{au}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 r_{\mathrm{au}}}\right) \\ &= -\frac{1}{2}\nabla_{\mathrm{au}}^2 - \frac{Z}{r_{\mathrm{au}}} \end{aligned} \tag{13}$$

となる．添字を省くと

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \tag{14}$$

となり，(11) 式から定数をほとんど除くことができる．すなわち，テキスト p.107 にあるように，$\hbar$ や $4\pi\epsilon_0$ なども 1 とおくことができる．前ページの Z に関する議論を原子単位のハミルトニアンである (14) を使って自分でやってみよう．

なお，原子単位を用いても，水素 (類似) 原子の角度部分の関数 $Y(\theta,\phi)$ は，上にあげた定数がいっさいはいっていないので，通常のものと同一である．$R(r)$ や $R'(r)$ は，通常の式において $a_0 = 1$ とおけばよい．したがって例えば水素類似原子 1s の波動関数は

$$\Psi_{1s} = R'_{1,0}Y_{0,0} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}e^{-Zr} \tag{15}$$

などとなる．規格化条件 $\int |\Psi_{1s}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1$ を満たしていることを確認しよう．さらに，水素類似原子のエネルギーは

$$E' = Z^2 E = -\frac{Z^2}{2n^2} \tag{16}$$

と簡単になる．通常の単位に直すときはエネルギー単位 $2w_0$ をかけてやればよい．