

二粒子系において、粒子間距離 r のみに依存するポテンシャル $V(r)$ がある場合、その相対運動の Schrödinger 方程式は

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \quad (2)$$

となる。ここで μ は換算質量で、それぞれの粒子の質量を m_1, m_2 とすると、 $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ である。また、球座標を用いたラプラシアンは

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \times \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3)$$

である。

陽子と電子の二粒子系である水素原子の電子軌道について考えてみよう。陽子と電子の距離を r 、陽子の電荷を e 、真空の誘電率を ϵ_0 とすると、クーロンポテンシャル $V(r)$ は

$$V(r) = \boxed{\text{(a)}} \quad (4)$$

となる。ここで、陽子の質量は無限に大きいとすると、換算質量 μ は、電子の質量 m を用いて

$$\mu = \boxed{\text{(b)}} \quad (5)$$

となる。

(1) 式を解くには、 $\Psi = R(r)Y(\theta, \phi)$ とおいて、変数分離を行う (以下、 R, Y の括弧内は省略する)。(2) 式のラプラシアンを (3) 式で置き換え、(1) 式に代入し、さらに両辺に $r^2/R Y$ を掛け、係数を整理して移項すると次式が得られる。

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \mu \cdot \frac{2r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) = \boxed{\text{(c)}} \quad (\theta, \phi \text{ の関数だけの式}) \quad (6)$$

この式の両辺は異なる変数の関数なので、定数でなければならない。これを $\lambda = l(l+1)$ とおいて解いたものが、プリント4に示した、 Y および R である。

次に、電子軌道の具体例を考えてみよう。例えば 2s 軌道の場合、 $n = \boxed{\text{(d)}}$ 、 $l = \boxed{\text{(e)}}$ なので、次式で表されるボーア半径

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (7)$$

を用いて、 $\rho = r/a_0$ とすると、2s 軌道の動径分布関数は

$$R_{2s} = \boxed{\text{(f)}} \quad (a_0 \text{ と } \rho \text{ の式}) \quad (8)$$

となる。動径分布関数 $P(r)dr = r^2|R(r)|^2dr$ が、 ρ を用いると $P(\rho)d\rho = a_0^3\rho^2|R(\rho)|^2d\rho$ と書け、物理量 A の期待値が

$$\langle A \rangle = \int_0^\infty AP(\rho)d\rho \quad (9)$$

となることに注意する。すると、2s 軌道の核からの平均距離 $\langle \rho \rangle_{2s}$ は、

$$\langle \rho \rangle_{2s} = \int_0^\infty \rho P(\rho)d\rho = \boxed{\text{(g)}} \quad (10)$$

となる。同様に、2p 軌道の平均距離が $\langle \rho \rangle_{2p}=5$ と求められる。したがって、核からの平均距離は、2p 軌道より 2s 軌道の方が大きいことが分かる。

次に 2s 軌道におけるポテンシャルエネルギー $V(r)$ の期待値 $\langle V \rangle$ を求めよう。まず、(7) を用いて (4) 式を ρ, \hbar, m, a_0 で表すと、

$$V(r) = \boxed{\text{(h)}} \quad (\rho, \hbar, m, a_0 \text{ の式}) \quad (11)$$

となる。したがってこれを用いて (9) を計算すると、

$$\langle V \rangle = \boxed{\text{(i)}} \quad (12)$$

となる。

今度は、2s 軌道のエネルギー E を求めよう。まず

$$\frac{\partial}{\partial r} = \boxed{\text{(j)}} \frac{\partial}{\partial \rho} \quad (13)$$

に注意すると、(3) 式のラプラシアン第 1 項は ρ を用いると次のように表せる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \boxed{\text{(k)}} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \quad (14)$$

波動関数は $\Psi_{2s} = R_{2s}Y_{0,0}$ と書けること、および (14) 式に注意して、(3) を用いると、

$$\nabla^2\Psi_{2s} = \boxed{\text{(l)}} \quad (a_0 \text{ と } \rho \text{ の式}) \times \Psi_{2s} \quad (15)$$

となる。したがって、(11) および (15) 式を用いて $\hat{H}\Psi_{2s}$ を計算すると、 E の値が求められる。

$$E = \boxed{\text{(m)}} \quad (16)$$

(つまり、(1) の Schrödinger 方程式より $\hat{H}\Psi_{2s} = E\Psi_{2s}$ である。)

この E は、2s 軌道の全エネルギーであるから、運動エネルギーの期待値 $\langle K \rangle$ 、およびポテンシャルエネルギーの期待値 $\langle V \rangle$ の間に、 $E = \langle K \rangle + \langle V \rangle$ の関係があるはずである。したがって、(12)、(16) 式を使うと

$$\langle K \rangle = \boxed{\text{(n)}} \langle V \rangle \quad (17)$$

となる。この関係は 2s 軌道だけではなく、全ての水素原子の軌道について成立し、ビリアル定理とよばれる。