

【三次元シュレジンガー波動方程式の復習】

先週から、中心力場、つまり径方向の距離だけで変化する力(例えばクーロン力や重力など)によるポテンシャルが電子に関係する量子力学の例題として、水素原子について、シュレジンガー波動方程式を立ててきました。水素原子は中心にプラスの電荷を持った陽子が1個と、周囲にマイナスの電荷を持った電子が1個です。その陽子と電子の間にクーロン力が働く。クーロン力によるポテンシャルは、その陽子と電子に間の距離だけに関係し、その形は、 $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$ で表されます。電子や陽子の電荷量は

q で表しています。この値は、 $q = 1.602 \times 10^{-19} [C]$ クーロンです。

例によって、このポテンシャルがあるときのシュレジンガー波動方程式は、
 $H\psi = E\psi$
 $H = T + U$, T 運動エネルギー、 U ポテンシャルエネルギー：つまり全エネルギー

U のポテンシャルエネルギーに、クーロンポテンシャルエネルギー $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}$ を代入すれば、水素原子にある電子の振る舞いを全て明らかにする、シュレジンガー波動方程式が立てられる。

量子力学では運動エネルギー T は、運動量演算子で与えられ、1次元では、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 、水素原子の

ように3次元では、 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ になります。ここで ∇^2 は、 x, y, z のいわゆるデカルト座標系では、

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ で示される、2階の偏微分演算子です。これを、水素原子のような、球対称である

問題を解くのに便利な、球座標系で表し、変換して、半径だけに関係する関数 R と、二つの角度成分だけに関係する Φ と Θ に関する関数の掛け算で表されると仮定する、つまり、波動関数 Ψ が

$$\psi(r, \theta, \varphi) \equiv R(r) \times Y(\theta, \varphi) \equiv R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi) \quad \text{数式 1}$$

と表されるとする・・・「変数分離」という手法で微分方程式を解く問題になる・・・ということをお話しました。その結果最終的に得られるシュレジンガー波動方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} \right) \psi = E\psi \quad \text{数式 2}$$

の形になりました。数式2に、数式1を具体的に代入

して計算を行なうと、 Φ についての微分方程式は最も簡単に解けそうな形になり、 $\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + \nu\Phi(\varphi) = 0$ という形になりましたので、これだけ最初に解いてみましたところ、ここで ν (ギリシャ語でニューと発音します: 英語の n に対応します) は必ず正の値なので、これを m^2 とおいて

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2\Phi(\varphi) = 0$$

となり、 $\Phi = Ae^{im\varphi}$ は波動関数であることが分かりました。これを規格化して、つまり

存在確率が全部足すと・・・積分すると1となる(どこかに1個の電子が必ずある)条件から

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

を求めました。

【 θ 方向の波動方程式】

Θ についての波動関数を求めます。 Θ についての微分方程式は

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - \nu) \Theta(\theta) = 0$$

となって、先週の Φ についての、微分方程式より複雑そうです。この方程式を厳密に解くには、相当の数学的な練習が必要ですが、参考書には、直感的な解法を示していますので、それを紹介します。

一番簡単な答え、つまり Θ の波動関数は、定数だと仮定してみる。それがシュレジンガーの波動方程式を満足するかどうかを試してみます。つまり $\Theta = C$ 定数です。しかし、この定数はゼロではないという制限が付きま

つきます。実際にこの定数解を $\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - \nu) \Theta(\theta) = 0$ に代入してみると、

もちろん微分項はゼロになりますから、式の後半だけ残り、 $(\lambda \sin^2 \theta - \nu) \Theta(\theta) = 0$ となります。

$\nu = m^2$ としていますから、 $\lambda \sin^2 \theta - m^2 = 0$ ですが、これが θ がゼロから π の一周期でいつも成り立つためには、 $\lambda = 0$, かつ $m = 0$ しかない。ここで m は Φ の波動関数で $\Phi = e^{im\phi}$ の中の m ですから、 $m = 0$ は $\Phi =$ 定数の解に相当します。

これは水素原子の基底状態に相当し、「s軌道」と言ったりします。波動関数で、球形の存在確率分布を表しています。 Φ に対して対称な、球状の分布をしているということを意味しています。

他の、シュレジンガーの波動方程式を満たす、 Θ の波動関数として、これは勘で(いい加減ですが・・・)

$\Theta = \cos \theta$ はどうだろうか・・・と考えてみます。実際、これを波動方程式である

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - \nu) \Theta(\theta) = 0$$

$$\begin{aligned} \sin \theta \frac{d}{d\theta} (-\sin^2 \theta) + (\lambda \sin^2 \theta - \nu) \cos \theta &= \\ \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} = -\sin \theta \text{ ですから、} & -2 \sin^2 \theta \cos \theta + (\lambda \sin^2 \theta - m^2) \cos \theta = \\ & -2 \sin^2 \theta + \lambda \sin^2 \theta - m^2 = \\ & (\lambda - 2) \sin^2 \theta - m^2 = 0 \end{aligned}$$

となります。これが、どのような Θ についても成り立つには、 $\lambda = 2$, しかも $m = 0$ である必要があります。

同様に $\Theta = \sin \theta$ という波動関数はシュレジンガー波動関数を満たすかどうかを調べてみると

$$(\lambda - 2) \sin^2 \theta - (m^2 - 1) = 0$$

となりますので、 $\lambda = 2$
 $m = \pm 1$ が条件で、シュレジンガー波動方程式を満たすことが

分かります。この計算から、 λ が整数であるらしいことが推測できます。

量子井戸構造に閉じ込められた1個の電子が作るエネルギー準位の場合を思い出してみると、エネルギー準位は飛び飛びの整数 n である量子数に対応して $e^{ik_n x}$ つまり、 $\sin(k_n x)$ のような波動関数を持って

いたことから類推すると、 Θ の波動関数も $\sin \theta, \cos \theta \cdots \sin 2\theta, \cos 2\theta, \sin 3\theta, \cos 3\theta \cdots$ といった形の関数も、

波動方程式を満たす波動関数になるかもしれないと類推します。実際は、これらすべてが方程式を満たすわけではなく、ちょっと違う部分もあります。ここで、波動関数が方程式を満たすために出てきた条件、

λ と m についてまとめて見ると、 $\lambda = 0, m = 0$
 $\lambda = 2, m = \pm 1$ ($m^2 = 1$) のようでした。

これは $\Theta = c, \Theta = \sin \theta, \Theta = \cos \theta$ に対する λ と m でしたが、実は $\sin 2\theta, \cos 2\theta, \sin 3\theta, \cos 3\theta \cdots$ の形の波

| λ | m^2 |
|-----------|----------|
| 0 | 0 |
| 2 | 1 |
| 6 | 4 |
| 12 | 9 |
| \vdots | \vdots |

動関数についての λ 、 m を求めていくと、

のように求まります。この関係から、 λ はエルを整数として、 $\lambda = l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ であることが分かります。言葉の説明として、

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - \nu) \Theta(\theta) = 0$$

の形の微分方程式で、 $x = \cos \theta$ と置き換えたものを、

「ルジャンドル微分方程式」と言い、 $m=0$ の時の解を「ルジャンドル多項式」と言い、 m が0でないときの解を「ルジャンドル陪関数」と言います。

多項式とは、 $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4 + \dots$ のようなものを言います。

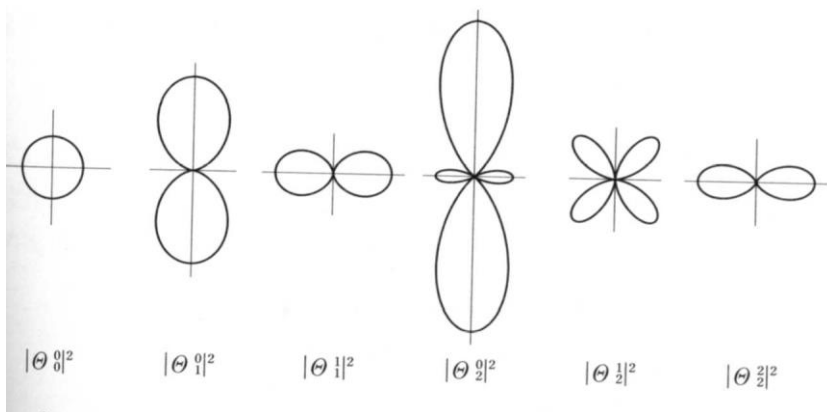
その結果、水素原子の Θ 方向の波動関数は、ルジャンドル陪関数で与えられて

その解を Θ_l^m で表されます。但し、規格化定数 \dots つまり電子の存在確率は、すべての空間で積分すれば、どこかに1個の電子があるので1になるという条件ですが、それはまだ決めていません。

規格化された $\Theta_l^m(\theta) \times \Phi(\varphi)$ 関数を Y_l^m と書いて、これを「球面調和関数」と呼びます。この具体的な形は、参考書の149ページに記載されています。

ここで注意して欲しいことは、**角度に関する波動関数 $\Theta_l^m(\theta) \times \Phi(\varphi)$ には、ポテンシャルエネルギーの影響が全く入ってこない**ことです。これは、いわば当然のことであって、変数分離型の微分方程式の解を求めるときに、はじめからポテンシャルエネルギーは r だけに関係するので、半径方向の波動関数 $R(r)$ にだけポテンシャルの影響が現れることにしたためです。

波動関数が求めれば、その共役複素関数との積は、存在確率に比例する量となりますが、つまり $|\Theta_l^m|^2$ は電子の存在確率を表すこととなります。具体的にいくつか表すと、このような電子の存在確率分布を示しています。



エルは、このように電子分布のかたより、つまり方向に関する量子数なので、「方位量子数」と呼ばれます。

m は、 $\Phi = e^{im\varphi}$ つまり電子の軌道の回転角度 φ に関する量子数なので、つまり電子の回転は、コイルに電流が流れるのと同じで磁気と関係があるので、「磁気量子数」と呼ばれます。

ここまでで、先週の分と合わせて、

$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$ のうち、 $\Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$ が求まりました。

最終的な水素原子の波動関数は $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$ ですから、次回、半径方向の波動関数

$$R(r) \text{ についての波動方程式 } \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = \lambda \text{ を求めると、水素原子の波}$$

動関数の完全な形が求まることとなります。

【水素原子のエネルギー固有値の実証 水素原子の発光】

このようにして求められた水素原子のエネルギー固有値は、実際に発光という形で観測することが出来ます。実際に、一番エネルギーが低い「基底状態」 $n=1$ 、と次にエネルギーが高い励起状態 $n=2$ とのエネルギーの差を計算すると、約 10.2eV となりますが、これは室温のエネルギー $kT=0.027\text{eV}$ と比較して非常に大きなエネルギーなので、普通の状態ではこの 10.2eV を超えることは考えられません。したがって、普通の状態では水素原子の電子は1s状態(基底状態)をとっていると考えられます。しかし、非常に大きなエネルギーを与えると、電子は別の状態を取りえます。

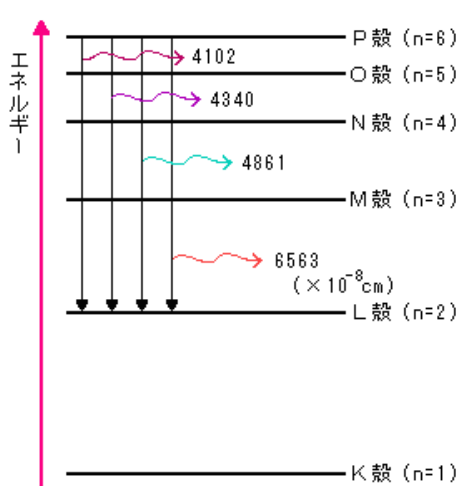
一般に高温のガスが発生する光は、ある特定の波長で強く輝く成分(これを輝線スペクトルといいます)を持っていますが、水素の一連の基線スペクトルの波長の間には次の関係があることが実験的に分かっています。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{M^2} - \frac{1}{N^2} \right)$$

ただし、MとNは整数で $M < N$ です。Rはリュードベリ(あるいはリュードベルグ定数)と呼ばれる定数です。可視光(目に見える光)の波長範囲にあるのは、 $M=2$ で $N=3, 4, 5, 6, \dots$ のバルマー系列と呼ばれる光の系列の最初の4本です。そのほか紫外線領域に $M=1$ で $N=2, 3, 4, \dots$ などのライマン系列、赤外線領域では、 $M=3$ で $N=4, 5, 6, \dots$ のパッシェン系列など、研究者の名前がついた基線スペクトルの系列があります。水素原子のエネルギー準位は以前、主量子数 n で決まるエネルギー固有値で求まることを示しましたが、高いエネルギー準位の電子が低いエネルギー準位状態に落ち込むとき、そのエネルギー差に相当する光が放出されると考えると、この水素原子の基線スペクトルを計算することが出来ます。

光の周波数 ν とエネルギー E との間に成り立つ関係式 $E = h\nu$ を使うと、エネルギー準位の差に相当する光の波長 λ は

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 m_e q^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ と求められます。}$$



この係数の値は、リュードベリ定数によく一致していることが確かめられています。このように、量子力学は、そしてその固有値問題の解は、非常によく水素原子の状態を表していることが分かります。水素原子の発光スペクトルで、電子がK殻やL殻へ移動するときに発せられる光の波長は可視光外にあるため見えません。L殻へ移動した時の光の波長は可視光のため見る事ができます。