

【エネルギー単位について】

エネルギーの単位について確認しておきます。物理あるいは半導体等の分野では、エネルギーの単位として、エレクトロンボルト eV 単位が使われます。これは1個の電子を1Vの電圧で加速したときに、電子が得るエネルギーとして定義され、1個の電子の電荷量(電子の素電荷)は $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ですので、 $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{J}$ となります。

【三次元のシュレジンガー波動方程式】

先週までは、一個の電子の振る舞い、振る舞いとは波動関数とエネルギー固有値を求めること・・をシュレジンガーの波動方程式を解くことで、明らかにしてきました。量子井戸と呼ばれる、とても狭く場所に関係なく一定値のポテンシャルエネルギーを持つ井戸に閉じ込められた一個の電子は、自由電子と違い、連続的ではなく、離散的なエネルギーの値をとる(量子化されたといいます)ことが導かれました。その問題は位置の変数がxだけの1次元問題でした。また量子箱の三次元問題について、変数分離型の微分方程式の解法を少し説明しました。

今週の目的は、**中心力場のポテンシャル**に束縛される電子の振る舞いについて、シュレジンガー波動方程式を立てて、それを解くことです。中心力場とは、距離rにだけに関係して作用する力のことから、例えば**クーロン力ポテンシャル**などがあります。これは球対称なポテンシャルです。

具体的な例は、水素原子です。これは、プロトンという正に帯電した陽子1個の周りに、負に帯電した1個の電子が束縛されている状態です(一体問題)。

正確に考えると、しかし、この場合は厳密には1個の電子だけの問題ではなく、1個の陽子と1個の電子の2個の粒子が関係した問題です。これを**2体問題**といいます。しかし陽子($m_p = 1.67 \times 10^{-27} [\text{kg}]$)は電子($m_e = 9.11 \times 10^{-31} [\text{kg}]$)の約1840倍もの重い質量を持っているので、電子の運動がほとんど陽子の運動に影響を与えないものと考えます。従って、**ほとんど1体問題**であるとして考えます。

電子の電荷は-qとすると、陽子からの距離をrとして、電子が持つポテンシャルエネルギーは、陽子の電荷が+qですから、

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} \text{ となります。ここで、 } \epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} [\text{F/m}] \text{ は真空の誘電率です。}$$

従って、先週の1次元のシュレジンガー波動方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x,t) \psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \right\} \psi$$

でしたが、これを3次元に拡張した形式は、3次元のシュレジンガーの波動方程式となって、ポテンシャルエネルギーは、今、径方向にだけ関係しますから

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(r) \psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi$$

となります。この方程式のポテンシャルエネルギーの項に、先

ほどのクーロンポテンシャルを代入すれば、この問題に対するシュレジンガー波動方程式となります。

これを具体的に書けば、 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q^2}{r}\right)\psi = E\psi$ となります。

【球座標系】

このような半径rにだけ関係する問題を解く場合に便利な、球座標系を用いることにします。これまでのxあるいはx、y、zといった座標系(デカルト座標系)よりも、半径rと、2つの角度座標の θ と φ を用いたほうが便利です。ここで、微分演算子 $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ を、球座標系で表しておきます。x、y、zとr、 θ 、

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

φ とは、次の関係にあります。 $y = r \sin \theta \sin \varphi$ これを微分することは、x、y、zの時には、それぞれ Δx 、

$$z = r \cos \theta$$

Δy 、 Δz と三方向にちょっとだけ伸ばした時の変化をとったのと同じように、r、 θ 、 φ の方向に、 Δr 、 $\Delta \theta$ 、 $\Delta \varphi$ とちょっとだけ変えたときの変化を取るのということが、球座標系で微分をとるということになります。従って、x、y、zの時の微分要素 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 、これは三方向に少しだけ変化させたときの体積変化 ΔV になります。これと同じように球座標系でも、体積要素 ΔV は

$$\Delta V = dV = dr \times (r d\theta) \times (r \sin \theta \times d\varphi) = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$
 が球座標系の微小体積要素となります。

【水素原子に対する球座標系のシュレジンガー波動方程式】

この球座標系を用いた場合、詳しい展開は参考書の付録部分を見て欲しいですが、 ∇^2 というシュレジンガーの波動方程式で登場する二階の微分演算子を用いて表すと次のようになります。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} \psi = E\psi$$

r、 θ 、 φ を含む波動関数 Ψ を求める。常套手段は、 Ψ がr、 θ 、 φ だけの3つの関数の掛け算で表されると仮定する方法(変数分離型)を適用することです。つまり

$$\psi(r, \theta, \varphi) \equiv R(r) \times Y(\theta, \varphi) \equiv R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$$
 とする。

これ以降は量子力学の問題というわけではなく、純粋に数学の問題なので、このように展開できるということを見てもらえばよい。変数分離型の解法を上の式に適用して式を変形すると、

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = 0$$
 となります。

この方程式が意味することは、左辺がr、 θ 、 φ に無関係にいつもゼロでなければならないということですので、rだけの項と、 θ 、 φ だけに関係する項が、なんらかのプラスマイナスの定数(=足し合わせるとゼロになる)である、つまり変数ではないということの意味しています。

仮にrだけに関係する項の定数をプラス λ とおいて、角度にだけ関係する項をマイナス λ とおいておきます。つまり、

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = \lambda$$

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = -\lambda$$

これらを足し合わせた元の波動方程式は、いつもゼロになります。シュレジンガーの波動方程式が常に成り立つわけです。

$$r \text{にだけ関係する} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = \lambda \quad \text{は、} R \text{が} r \text{だけの関数なので、偏微}$$

分は全微分となりますから

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = \lambda \quad \text{になります。}$$

次に、 θ と φ に関係する Y という関数も $Y(\theta, \varphi) \equiv \Theta(\theta) \times \Phi(\varphi)$ と、 θ だけの関数と φ だけの関数の掛け算であると仮定してみます。つまり**変数分離**をします。

また、前と同様に式変形をしていくと、次の形が得られます。

$$\frac{1}{\Theta(\theta)} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} + \lambda \sin^2 \theta = 0$$

となり、 R の場合と同様に、 θ だけの項と φ だけの項の足し算で、その足し算がいつもゼロであることが必要という形になる。前と同様にそれぞれの項の定数をプラス ν とマイナス ν として、

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

が得られます。

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

結局、解くべき微分方程式は

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r} + E \right) = \lambda$$

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

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

の3つの全微分方程式になります。これが**水素原子の電子の波動方程式**になります。

【 Φ に関する波動関数】

$$\text{これらのうち、} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + \nu \Phi(\varphi) = 0$$

は割合に簡単に解けそうな形ですので、最初に解きます。こ

こで ν を m^2 とおいてみます。 m というのは質量の m と混同しやすいので使いたくは無いのですが、慣例的に量子数として使っているのです、仕方なく使います。

$$\text{そうすると} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + \nu \Phi(\varphi) = 0$$

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

となり、 $\Phi = Ae^{im\varphi}$ が

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + \nu\Phi(\varphi) = 0 \quad \text{を満たす解であることは容易に確かめることができます。}$$

次にこの波動関数の定数Aを、規格化の条件で決めます。これは

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = \int_0^{2\pi} A^* e^{-im\varphi} \times A e^{im\varphi} d\varphi = 1, \int_0^{2\pi} A^* A d\varphi = 1, A^* A |\varphi|_0^{2\pi} = |A|^2 \times 2\pi = 1 \quad \text{ですから}$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

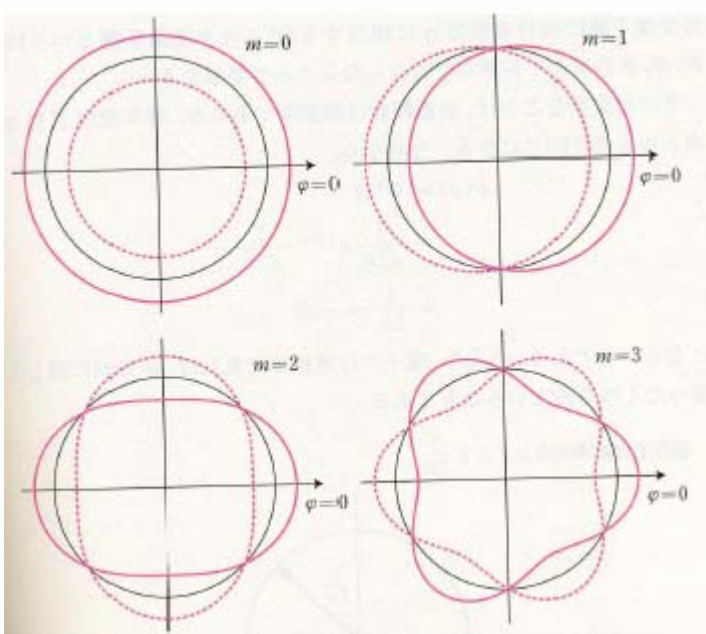
が得られます。

結局 φ 方向の電子の波動関数 Φ が $\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ と得られます。

これは波動関数の実部を図で表すと、水素原子の電子が円軌道を描いていて、量子数 m が変化するとともに、図のように変わっていくことを意味しています。この量子数 m を「磁気量子数」と言います。物質の磁氣的性質に関係するからですが、これについては後の講義で説明します。

量子数 m は整数値で、 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ の値をとることが出来ます。

波動関数は量子数 m について「振動的」に変化していることが分かります。



次に電子の存在確率密度について見てみます。存在確率密度 $P(\varphi)$ は、波動関数 \times (共役複素関数) 波動関数* で計算できますから、

$$P(\varphi) = \Phi \times \Phi^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-im\varphi) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$$

$$= \frac{1}{2\pi} (\text{一定})$$

となります。つまり、波動関数は振動的ですが、電子の存在確率は φ 方向に一定の等方的な球状の分布をしていると言えます。