3次元のシュレディンガー方程式
（空間運動）

- 3次元のシュレディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(x,y,z)\right]\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

- 3つの独立な1次元のシュレディンガー方程式に分離して解きたい ⇒ $\boxed{\text{変数分離}}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\boxed{U_x(x)+U_y(y)+U_z(z)}\right]\Psi(x,y,z)$$

$$=E\Psi(x,y,z)$$

ポテンシャルが<u>和の形でかける時のみ</u>解ける

3次元のシュレディンガー方程式
（変数分離）

- x,y,zごとにハミルトニアンを分けて書き直す

$$\left[\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)+\boxed{U_x(x)}\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\boxed{U_y(y)}\right\}+\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+\boxed{U_z(z)}\right\}\right]$$

$$\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$ とおく。

xにのみ作用する演算子

yにのみ作用する演算子

zにのみ作用する演算子

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right)\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)$$

3次元のシュレディンガー方程式（変数分離）

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right)\Psi(x,y,z)=E\,\Psi(x,y,z)$$

1つ1つの固有方程式が解けているとき

$$\begin{cases}\hat{H}_x f(x)=E_x f(x)\\ \hat{H}_y g(y)=E_y g(y)\\ \hat{H}_z h(z)=E_z h(z)\end{cases}$$

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z\right)\underbrace{\boxed{f(x)g(y)h(z)}}_{\text{固有関数（波動関数）}}=\Big(\underbrace{\boxed{E_x+E_y+E_z}}_{\text{エネルギー固有値}}\Big)\underbrace{\boxed{f(x)g(y)h(z)}}_{\text{固有関数（波動関数）}}$$

小テスト　第8回 演算子　参照

⑥

$\hat{H}_x f(x)=a_x f(x)$

$\hat{H}_y g(y)=a_y g(y)$

を満たすとき、$\hat{H}_x+\hat{H}_y$ を $f(x)g(y)$ に作用させると、

$$\left(\hat{H}_x+\hat{H}_y\right)f(x)g(y)$$
$$=\hat{H}_x f(x)g(y)+\hat{H}_y f(x)g(y)$$

$\hat{H}_x$ は $f(x)$のみに、$\hat{H}_y$ は$g(y)$のみに作用するので、第2項の $\hat{H}_y$ は$f(x)$を通過して$g(y)$に演算するため

$$=a_x f(x)g(y)+f(x)a_y g(y)$$
$$=\left(a_x+a_y\right)f(x)g(y)$$

したがって$f(x)g(y)$は固有値が a_x+a_y の固有関数になっていることが確かめられた。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子）

水素原子中の電子のシュレディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(x,y,z)\right]\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

ポテンシャルエネルギーは何？

小テスト　ボーアモデルの位置エネルギー参照

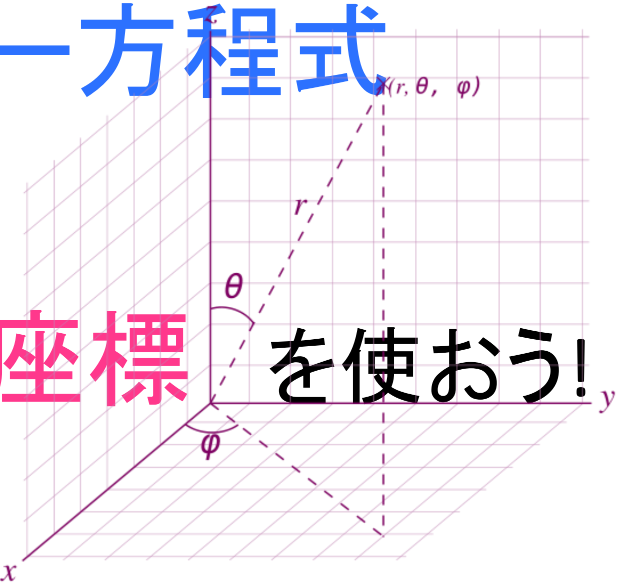
$$U(x,y,z)=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\boxed{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}$$

$$\neq U_x(x)+U_y(y)+U_z(z)$$

変数分離で解けない!

3次元のシュレディンガー方程式

（水素原子）



x,y,zで変数分離できないなら $\boxed{\text{極}}$座標を使おう!

直交座標

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

$\boxed{\text{極}}$座標

同じもの

同じもの

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\phi)$$

$$=E\Psi(r,\theta,\phi)$$

余計に複雑になっている...?

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の変数分離）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{1}{r^2}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right\}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\phi)$$

$$=E\Psi(r,\theta,\phi)$$

両辺にr^2をかける

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{r\text{だけの演算子}}+\underbrace{\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\left(\frac{1}{\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)}_{\theta,\,\phi\text{だけの演算子}}\right\}-\underline{\frac{e^2 r}{4\pi\varepsilon_0}}\right]\Psi(r,\theta,\phi)$$

$$=\underline{Er^2}\Psi(r,\theta,\phi)$$

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の変数分離）

$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$ と書けるとして代入し、

両辺を $R(r)Y(\theta,\phi)$ で割る

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right\}\left(-\frac{e^2 r}{4\pi\varepsilon_0}-Er^2\right)\right]R(r)}{R(r)}$$

← r だけの関数(=λ)

どちらも同じ定数(λ)
のときのみ等号成立

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

← θ,ϕ だけの関数(=λ)

rについては変数分離できた！(θ,φも同様に分離可)

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え：波動関数）

この問題は数学が難しくて自力で解くのは厳しいです！
この先は得られた答えを見て理解しましょう。

波動関数

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_{m}(\phi)$$

動径関数　　　球面調和関数

- 3次元井戸型ポテンシャル問題では、n_x, n_y, n_zという自然数で波動関数を分類できた。

- 水素原子では、n, *l* (エル), mの整数で分類される。
このような整数を、量子数という。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え）

水素原子の量子数(次週のテスト範囲)

n（$\boxed{\text{主}}$量子数） = 1, 2, …
高校で習うところの$\boxed{\text{K殻、L殻、M殻}}$を表す。

l（$\boxed{\text{方位}}$量子数）= 0, …, n−1
軌道角運動量の量子数。
それぞれ$\boxed{s, p, d, f}$軌道と呼ばれる。

m（$\boxed{\text{磁気}}$量子数）= $-l$, $-l+1$, …, $l-1$, l
$\boxed{2l+1}$個存在。磁場や電場をかけない限り縮退している。

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え）

例　n=3のとき

$\boxed{\text{M}}$ 殻　を表す。

l（方位量子数）= $\boxed{0,\ 1,\ 2}$ まで取りうる

したがって $\boxed{s\ (l=0),\ p\ (l=1),\ d\ (l=2)}$ 軌道が存在。

m(磁気量子数)

$\boxed{s}$軌道の時　　m = $\boxed{0}$

$\boxed{p}$軌道の時　　m = $\boxed{-1,\ 0,\ 1}$　　←3重縮退

$\boxed{d}$軌道の時　　m = $\boxed{-2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2}$　←5重縮退

3次元のシュレディンガー方程式
（水素原子の解の答え）

例　n=3, l =2, m=1のとき　➔　$3d_1$軌道と表す

$$\Psi_{3d_1}(r,\theta,\phi)=R_{3,2}(r)Y_{2,1}(\theta,\phi)=R_{3,2}(r)\Theta_{2,1}(\theta)\Phi_1(\phi)$$

Q.　配布資料から$3d_1$軌道の波動関数を組み立てよう

$$\Psi_{3d_1}=\boxed{A_{3d}\frac{r^2}{a_0^2}\exp\left(-r/3a_0\right)}\boxed{\left[\frac{1}{2}\sqrt{15}\left(\sin\theta\cos\theta\right)\right]}\boxed{\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(i\phi\right)\right)}$$

$R_{3,2}(r)=R_{3d}(r)$　　$\Theta_{2,1}(\theta)$　　$\Phi_1(\phi)$

この後は、緊急課題へ！