水素類似原子：概略　（基礎物理化学Ａ、補助資料）

・水素類似原子＝１電子原子 (H, He^+, Li^{2+}, $\cdots$)
・２粒子の問題 ⇒ 重心運動と相対運動の分離 ⇒ １自由度（相対運動）の問題に帰着。

水素類似原子における原子核と電子の相対運動のハミルトニアンは

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

Z は原子番号、e は素電荷。r は原子核と電子の距離。SI 単位系では $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ のように、定数 $4\pi\epsilon_0$ が分母に含まれるが、以下では省略。μ は相対運動の換算質量で、原子核と電子の質量 $m_\mathrm{n}, m_\mathrm{e}$ により

$$\mu = \frac{m_\mathrm{e} m_\mathrm{n}}{m_\mathrm{e} + m_\mathrm{n}} \quad \left(= \frac{m_\mathrm{e}}{(m_\mathrm{e}/m_\mathrm{n}) + 1} \simeq m_\mathrm{e} \right)$$

で与えられる。右側の括弧内に示したように、これは電子質量にほぼ等しい。

この問題のように、ポテンシャルが距離 r のみに依存して方向には依存しない、すなわち「等方的」な場合には、極座標系 (r, θ, ϕ) を用いるのが便利。このとき、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}$$

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

と変換される。後者については、よく調べられていて、

$$\hat{\Lambda} Y_{lm}(\theta,\phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta,\phi)$$

$$l = 0, 1, 2, \cdots$$

$$m = -l, -l+1, \cdots, -1, 0, 1, \cdots, l-1, l$$

$Y_{lm}(\theta,\phi)$ は球面調和関数 (spherical harmonics) として知られている。l と m が量子数に相当する。例えば、$l = 0$ のときは $m = 0$ のみが存在する。これが s オービタルを表す。$l = 1$ には $m = -1, 0, 1$ が存在し、これらが三つの p オービタルを表す[1]。$l = 2$ には $m = -2, -1, 0, 1, 2$ で、

[1] $m = -1, 0, 1$ に対応して、p_{-1}, p_0, p_1 と書くが、これらは p_x, p_y, p_z と同じではなく、$p_0 = p_z, p_{\pm 1} = p_x \pm i p_y$ の関係にある。d オービタルについても、m による表現と xyz による表現との間に類似の関係がある。状況に応じて便利な表現を用いている。

五つの d オービタルが対応する。一般にある l の値に対し、$(2l+1)$ 個の m が存在する。

　これらを利用して、波動関数 $\psi(r,\theta,\phi)$ を動径 (r) 部分と角 (θ,ϕ) 部分に分離することができて、

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

これをシュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\phi) = \psi(r,\theta,\phi)$$

に代入して整理すると、両辺から $Y_{lm}(\theta,\phi)$ を消去することが出来て、$R(r)$ だけの微分方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\right]R(r) = ER(r)$$

が得られる。これを解くと、量子数 n と l に依存した動径関数 $R_{nl}(r)$ が得られる。