

2430 : 多電子原子の Schrödinger 方程式

(電子が複数ある場合, H 原子の方程式に何が加わるか・・・を理解しましょう)

キーポイント : 多電子原子では電子間反発エネルギーが加わる ; ラプラシアン

次に多電子原子の Schrödinger 方程式の例として He 原子について求めてみましょう. ヘリウム原子には, 核に陽子が 2 個, その周りに電子が 2 個あります. 古典的モデルは図 1 のようになります.

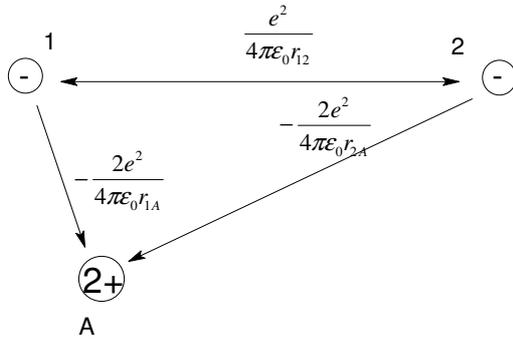


図 1. He 原子の古典的モデル.

水素原子との違いは, 原子核の電荷が $+2e$ です. また, 電子が 1 個加わったため, 電子間の反発が加わることです. 電子と原子核を識別するため, 電子を 1 と 2, 原子核を A とします. まず電子のエネルギーは,

$$E = \frac{1}{2} m u_1^2 + \frac{1}{2} m u_2^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_{1A}} - \frac{2e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 1$$

$$= \left[H = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_{1A}} - \frac{2e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \right]$$

となります. 右辺の大かっこ内がハミルトン関数です. ハミルトン関数を量子力学ハミルトニアンに変換します.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_{1A}} - \frac{2e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 2$$

電子 1 の T 電子 2 の T

2 式の 2 階偏微分記号は煩雑ですので, 普通 ∇^2 で略記します. ∇ をナブラ (nabla), ∇^2 を **ラプラシアン (Laplacian)** とよびます. ラプラシアンを用いると, 2 式は 3 式となり He 原子の Schrödinger 方程式は, $E\psi = H\psi$ となります. もちろん H の中身は 2 または 3 式です.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_{1A}} - \frac{2e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad 3$$