

pp.66~73

さらに整理していくと1電子原子の波動関数についての式になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2me} \Delta \phi_i(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} \phi_i(\mathbf{r}) + \left\{ \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}') \right\} \phi_i(\mathbf{r})$$

運動エネルギー 静電ポテンシャル 電子間の斥力

$$-\sum_{j=1}^N \left\{ \int d\mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}') \right\} \phi_j(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r})$$

交換ポテンシャル

交換ポテンシャル、パウリの排他律を示す項

同じ向きのスピンをもつ電子は同時に同じ位置にはいられない
 $(j|i)$ ということには j 番目のスピンの向きが i 番目のスピンの向きと同じ向きのときのみ和をとる、の意。

↓
 斥力によるポテンシャルは排他律に従うように弱められる。

多電子原子の電子配置

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2$$

: $\mathbf{r}$ における電子の確率密度、これをを用いて

$$\text{電子間の斥力} \Rightarrow \left\{ \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r})$$

$$\text{交換ポテンシャル} \Rightarrow \left\{ \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho_i^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r})$$

$$\text{ただし } \rho_i^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})} \quad \begin{matrix} \text{交換相関} \\ \text{正孔密度} \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2me} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} + \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho_i^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r})$$

運動エネルギー ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ シュレーディンガー方程式と同型の式 $\Rightarrow V(\mathbf{r})$ を球対称と考えれば

$\phi(\mathbf{r})$ が $n/l/m/m_s$ の4パラメータで示められる

この4パラメータの並べ方をパウリの排他律に従って決めていく。

$n+l$ が小さいほどエネルギーが低く、 $n+l$ が同じなら n が小さいほうがエネルギーが低い

→これが軌道の名称

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$ (マートリングの規則)

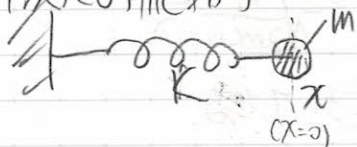
また各軌道にスピンは互いに異なる1個ずつのみ入る(フントの法則)

最外殻の軌道が全部埋まった閉殻は安定する。

調和振動子

調和振動子 → 量子力学で計算できるもの、固体物理学でよく使う

1次元の振動子



これは古典論の話...

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -Kx$$

これは2階の微分方程式なので、 $\lambda^2 = -\frac{K}{m}$ みたいな感じで以降 $\sqrt{\frac{K}{m}} = \omega$ (角振動数) とおく。

よって $x = x_0 e^{-i\sqrt{\frac{K}{m}}x}$

古典的エネルギーの総和 E は

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (p_x = m v = m \frac{dx}{dt})$$

運動エネルギー 位置エネルギー

↓これを量子力学の考え方に置きかえる

運動量演算子: $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow E \phi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \phi(x)$

(Eの中身はまるごとハミルトニアンになる)

これを計算すると $\left\{ \begin{aligned} \phi_n(x) &= \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \\ E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \end{aligned} \right.$ となる。

ただし $H_n(y)$ はエルミート多項式で、 $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$

このエルミート多項式は

$$\frac{d}{dy} H_n(y) = 2n H_{n-1}(y)$$

$$H_{n+1}(y) = 2y H_n(y) - 2n H_{n-1}(y)$$

という漸化式で表され、具体的には n が 1 増えると $H_n(y)$ が 1 次元増える。

⇒ エネルギーが大くなるほど、波動関数 ϕ_n の波数が増える。

生成 / 消滅演算子

考えるな、こっちは

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x}$$

→ ハミルトニアンは $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2})$ と整理できる。

(要するに複素数の2乗で整理したものを演算子として見ている。)
 これを実際に演算子として作用させてみると、

$$\begin{aligned} \hat{a} \phi_n(x) &= \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi \hbar}}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi \hbar}}} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{1}{2} y^2} 2n H_{n-1}(y) \quad (y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \text{ で変換}) \\ &= \sqrt{n} \phi_{n-1}(x) \quad \text{と、} n \text{ が } 1 \text{ 小くなる。} \end{aligned}$$

逆に $\hat{a}^\dagger$ を作用させると、 $\hat{a}^\dagger \phi_n(x) = \sqrt{n+1} \phi_{n+1}(x)$ と、 n が 1 大くなる。
 また、順に作用させると $\hat{a}^\dagger \hat{a} \phi_n = n \phi_n$ と、 n の大さもそのまま。
 ということで、ハミルトニアンが

$$\hat{H} \phi_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \phi_n$$

と書けるようになり、また $\hat{H}$ の中身と E_n が等しいとわかった。

$\hat{a}$ は ϕ_{n-1} (エネルギー量子が1個減った状態) を作る → 消滅演算子
 $\hat{a}^\dagger$ は ϕ_{n+1} (エネルギー量子が1個増えた状態) を作る → 生成演算子
 また、 $\hat{a}^\dagger \hat{a} \phi_n$ でエネルギー量子の個数を求めらる。

よって、1次元調和振動子は生成 / 消滅演算子を使って処理ができるようになる。

消滅演算子 : $\hat{a} \phi_n = \sqrt{n} \phi_{n-1}$

生成演算子 : $\hat{a}^\dagger \phi_n = \sqrt{n+1} \phi_{n+1}$

ハミルトニアン : $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2})$

シュレーディンガー方程式 : $\hat{H} \phi_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega \phi_n$