3次元の井戸型ポテンシャルについての補足(てか正式な解法)

大前提

$-\frac{\hbar}{2m}\Delta\psi = \underline{E}\psi$ の形にもってこれる波動関数ψの軌道エネルギー $\longrightarrow$ $\underline{E}$(具体的に求める)

ここで3次元の井戸型ポテンシャルについて

$$-\frac{\hbar}{2m}\Delta\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$ ← 変数3つ.

ここで

$\psi(x,y,z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z)$ とおくと (3つの関数の積)

$$-\frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\phi(x)\phi(y)\phi(z) = E\phi(x)\phi(y)\phi(z)$$

$$\Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2\phi(x)}{\partial x^2}\right)\cdot\phi(y)\phi(z) + \left(-\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2\phi(y)}{\partial y^2}\right)\cdot\phi(x)\cdot\phi(z) + \left(-\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2\phi(z)}{\partial z^2}\right)\cdot\phi(x)\cdot\phi(y)$$ ← 展開しただけ

$$= E\phi(x)\phi(y)\phi(z) \quad \text{—}(\#)$$

大前提より

$$\begin{cases} -\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2\phi(x)}{\partial x^2} = E_x\phi(x) \\ -\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2\phi(y)}{\partial y^2} = E_y\phi(y) \\ -\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2\phi(z)}{\partial z^2} = E_z\phi(z) \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} E_x = \frac{hn_x^2}{8mL^2} \\ E_y = \frac{hn_y^2}{8mL^2} \\ E_z = \frac{hn_z^2}{8mL^2} \end{cases}$$

← (各々変数は1つだから1次元の井戸型ポテンシャルと同じ形でエネルギーを表せる.)

$$\therefore \left(E_x\phi(x)\right)\phi(y)\phi(z) + \left(E_y\phi(y)\right)\phi(x)\phi(z) + \left(E_z\phi(z)\right)\phi(x)\phi(y) = E\phi(x)\phi(y)\phi(z)$$

$$\Leftrightarrow (E_x+E_y+E_z)\phi(x)\phi(y)\phi(z) = E\phi(x)\phi(y)\phi(z)$$

$$\boxed{\therefore E = E_x+E_y+E_z = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)}$$

…と大変長いので本番は答えだけ覚えてしまうのを強くすすめます。

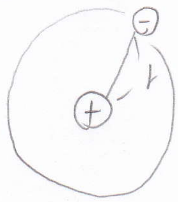
ハミルトニアンまとめ

※ Δがついてる項
　= e^-の運動energy

それ以外で
正の項 = 斥力
負の項 = 引力
です。

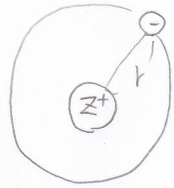
①水素原子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



②水素類似原子 (He^+ など)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



③多電子原子 (He など)

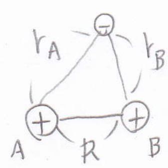
$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right) + \sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

$$\xrightarrow[\text{近似}]{} \hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{\bar{Z}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)$$

($\bar{Z}$: 有効核電荷)

④水素分子イオン

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$



⑤水素分子

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\Delta_i - \sum_{i=1}^{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iA}} - \sum_{i=1}^{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{iB}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$