水素様原子の波動関数

1　微分方程式

水素原子中の電子には, クーロンポテンシャル $V(r)=\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}$ が働く．一般にクーロンポテンシャル

$$V(\mu)=-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}$$

を持つ原子を水素様原子という．電子間相互作用を無視すれば, 原子価 Z の原子中の電子はこのようなポテンシャル中にあると考えてよい．電子の波動関数を

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

とすると, 動径波動関数 $R_l(r)$ が従うべき微分方程式は

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\big(r^2\frac{d}{dr}R(r)\big)+\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\big(E+\frac{Ze^2}{r}\big)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r)=0 \tag{1}$$

となる. ただし

$$\alpha^2=\frac{8m|E|}{\hbar^2},\lambda=\frac{2mZe^2}{\alpha\hbar_2}=\frac{Ze^2}{\hbar}\big(\frac{m}{2|E|}\big)^{\frac{1}{2}}$$

である.

2　$r\sim 0$ および $r\sim\infty$ での振舞い

変数 rを$\rho=\alpha r$と変換する. 微分方程式 (1) は

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\big(\rho^2\frac{d}{d\rho}R\big)+\left\{\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right\}R=0 \tag{2}$$

となる．直接 (2) を解く前に, $r\sim 0$ および $r\sim\infty$ での振舞いを考えよう.

十分大きなρでは

$$\square\quad \rho\to\infty\quad:\quad \frac{d^2R}{d\rho^2}-\frac{1}{4}R=0$$

ゆえに $R\sim e^{-\frac{1}{2}\rho}$ と振舞う.

$$R\equiv e^{-\frac{1}{2}\rho}F(\rho)\qquad\text{ただし}\qquad F(\rho)\to 0(\rho\to\infty)$$

ρが 0 の近く, すなわち原子核近傍では

$$\square\quad \rho\to 0\quad:\quad \frac{d^2}{d\rho^2}\upsilon-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\upsilon=0$$

$$R=\frac{\upsilon}{\rho}\to\upsilon=\rho^{l+1},\rho^{-l}$$

ゆえに

$$R\sim\begin{cases}\rho^l\\ \rho^{-l-1}\end{cases}$$

と振舞う. しかし一方の解 $R\sim\rho^{-l-1}$は以下の点から許されない．(1) $l\neq 0$ ではこの解は規格化できない．(2) $l=0$ では $\nabla^2r^{-1}=-4\pi\delta(\mathbf{r})$ であるから, $r=0$ でシュレディンガー方程式の解にならない．以上により $R\sim\rho^l$ と振舞う解のみが, ここで必要なものである.

3　級数解の方法

先の議論により

$$R = e^{-\frac{\rho}{2}} F(\rho)$$

と変換すると, $F(\rho)$ に対する微分方程式として

$$\frac{d^2}{d\rho^2}F + (\frac{2}{\rho} - 1)\frac{d}{d\rho}F + \left\{\frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right\}F = 0 \tag{3}$$

を得る．この微分方程式 (3) は$\rho = 0$ を 確定特異点として持つ. 一般論により欲しい解は以下の級数で求められる.

$$F(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \rho^{s+n} \tag{4}$$

これを項別に微分すれば

$$\begin{aligned}
F'' &= C_0 s(s-1)\rho^{s-2} + \sum_{n-1}^{\infty} C_n (s+n)(s+n-1)\rho^{s+n-2} \\
(\frac{2}{\rho} - 1)F' &= 2C_0 s\rho^{s-2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left\{2C_n(s+n) - C_{n-1}(s+n-1)\right\}\rho^{s+n-2} \\
\left(\frac{\lambda-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)F &= -C_0 l(l+1)\rho^{s-2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left\{C_{n-1}(\lambda-1) - C_n l(l+1)\right\}\rho^{s+n-2}
\end{aligned}$$

である．ゆえに

$$\begin{aligned}
&C_0\big(s(s+1) - l(l+1)\big)\rho^{s-2} \\
&+ \sum_{n=1}^{\infty}\left\{C_n(s+n)(s+n-1) + 2C_n(s+n) - C_{n-1}(s+n-1) + C_{n-1}(\lambda-1) - C_n l(l+1)\right\}\rho^{s+n-2} = 0
\end{aligned}$$

各項の係数をそれぞれ 0 として

$$s(s+1) - l(l+1) = (s-l)(s+l+1) = 0$$

$$C_n\big\{(s+n)(s+n+1) - l(l+1)\big\} = C_{n-1}(s+n-\lambda)$$

を得る. $s = -l-1$ の解は既に議論したように物理的に受け入れることはできない. ゆえに

$$s = l \tag{5}$$

$$C_{n+1} = \frac{n+l+1-\lambda}{(n+1)(n+2l+2)}C_n \tag{6}$$

である．この級数は十分おおきな n に対しては

$$\frac{C_{n+1}}{C_n} \to \frac{1}{n} \quad (n \to \infty) \tag{7}$$

と振舞う．したがって十分遠い rでの振舞いは $F(\rho) \sim e^{\rho}$ である．この時 $R(\rho)$ としては $R(\rho) \sim e^{-\frac{\rho}{2}}e^{\rho} = e^{\frac{\rho}{2}} \to \infty$ となってしまい, 束縛状態が満たすべき境界条件 $R(\rho) \to 0$ に反する．このようなことが起こらないためには級数は有限で切れることが必要となる.

以上の要求から

$$\lambda = l + 1 + n' \tag{8}$$

と決まる．これにより $C_n = 0 \quad (n \geq n' + 1)$ となる．$\lambda \equiv n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ と書いて，この n を主量子数という．以上をまとめて

$$F(\rho) = \rho^l \times [\rho の\ n - l - 1]\ 次式 \tag{9}$$

$$C_k = \frac{k + l - n}{k(k + 1 + 2l)} C_{k-1} \qquad k = 1, 2, \ldots, n - l \tag{10}$$

$$n = \frac{Ze^2}{\hbar} (\frac{m}{2|E|})^{\frac{1}{2}} \tag{11}$$

この n により固有エネルギーが

$$|E| = \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2} \tag{12}$$

と決まる. 動径波動関数は

$$R(r) = \exp\Bigl(-\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar}} r\Bigr) \times \{r の\ (n-1)\ 次多項式 = r^l \times r の\ (n - l - 1)\ 次多式\ \}$$

となる．これから $R(r)$ の節（ふし）は, $\{r$の多項式について $n - (l + 1)$ 個 $\} \times \{Y_{lm}$の節 $\}$ で, 合計 $n - 1$ 個となる.

4 水素原子の波動関数とエネルギー固有値

波動関数の広がりは

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.53 \times 10^{-8} cm \qquad （ボーア半径）$$

であり, これを用いると固有エネルギーは

$$E_n = -\frac{Z^2e^2}{2a_0n^2}$$

と書ける．$n = 1$，$Z = 1$ のエネルギーを 1 Ry (Rydberg) =13.6 eV という．また $m = 1$，$\hbar = 1$，$e = 1$ とした単位を，原子単位 (atomic unit) という．エネルギーの 1 原子単位は 2 Ry$\simeq$ 27 eV である．

具体的な動径波動関数は，$a \equiv a_0/Z$とおいて

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= a^{-\frac{3}{2}} 2 e^{-\frac{\rho}{2}} \\ R_{20}(r) &= (2\sqrt{2})^{-1} a^{-\frac{3}{2}} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}} \\ R_{21}(r) &= (2\sqrt{6})^{-1} a^{-\frac{3}{2}} \rho e^{-\frac{\rho}{2}} \end{aligned}$$

である.

以上で求めた動径波動関数はまとめて

$$F(p) = -\left[(\frac{2Z}{na_0})^3 \frac{(n - l - 1)!}{2n\{(n + l)!\}^3} \right]^{\frac{1}{2}} \times \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

と一般に書かれる. ここに現われた $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ を Laguerre の陪多項式とよぶ. 具体的には

$$
\begin{aligned}
L_{n+l}^{2l+1}(\rho) &= \sum_{k=0}^{n-l-1}(-1)^{k+2l+1}\frac{[(n+l)!]^2\rho^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \\
&= (-1)^{2l+1}e^{\rho}\rho^{-2l-1}\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}\frac{d^{n-l-1}}{d\rho^{n-l-1}}e^{-\rho}\rho^{n+l}
\end{aligned}
$$

である. これらはまた規格直交化

$$
\int_0^\infty r^2 R_{nl}(r)R_{n'l}(r)dr = \delta_{nn'}
$$

を満足する.