

水素の Schrodinger 方程式の解

平松信義

2019 年 6 月 16 日

1 ハミルトニアンの変形

価数 Z の原子核とその周りを回る電子のハミルトニアンは,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_a}\vec{\nabla}_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_a - \vec{r}_e|} \quad (1)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_c^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_r|} \quad (2)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_c^2 - \frac{E_a}{2}\vec{\nabla}'^2 - \frac{E_a}{|\vec{r}'|} \quad (3)$$

$$\equiv H_c + H'. \quad (4)$$

ただし $M = m_a + m_e$ は総質量, $\mu = \frac{m_a m_e}{m_a + m_e}$ は換算質量, $r_c = \frac{m_a r_a + m_e r_e}{m_a + m_e}$ は重心座標, $\vec{r}_r = \vec{r}_e - \vec{r}_a$ は相対座標, $\vec{r}' = \vec{r}_r / a_0$ はボーア半径 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu}$ で規格化された無次元座標, $E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = (\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})^2 \frac{\mu}{\hbar^2}$ は 1 ハートリーのエネルギーである。(1) 式から (2) 式への展開には、以下の関係を用いた。

$$\begin{pmatrix} r_e \\ r_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a + m_e} & \frac{m_a}{m_a + m_e} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} r_c \\ r_r \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & \frac{m_a}{m_a + m_e} \\ 1 & -\frac{m_e}{m_a + m_e} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_c \\ r_r \end{pmatrix}; \quad (6)$$

$$(\nabla_e \quad \nabla_a) = (\nabla_c \quad \nabla_r) \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a + m_e} & \frac{m_a}{m_a + m_e} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}; \quad (7)$$

$$(\nabla_e \quad \nabla_a) \begin{pmatrix} \frac{1}{m_e} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_e \\ \nabla_a \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$= (\nabla_c \quad \nabla_r) \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a + m_e} & \frac{m_a}{m_a + m_e} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_e} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a + m_e} & 1 \\ \frac{m_a}{m_a + m_e} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_c \\ \nabla_r \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$= (\nabla_c \quad \nabla_r) \begin{pmatrix} \frac{1}{M} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_c \\ \nabla_r \end{pmatrix}; \quad (10)$$

$$(11)$$

ハミルトニアンの $H_c = -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_c^2$ の項は重心運動を現し、連続スペクトルを与えるのでこれを無視する。非自明な部分は, $H'/E_a = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}'^2 - \frac{1}{|\vec{r}'|}$ に比例するのでこのスペクトルを求める。

ここで $\vec{\nabla}'^2$ は $\vec{\nabla}'^2 = -p_r^2 - \vec{L}'^2/r'^2$ を満たす。ただし無次元化した動軸方向の運動量演算子 $p_r \equiv \frac{-i}{r'} \frac{\partial}{\partial r'} r'$ はエルミート演算子であり自己随伴性 $\int_0^\infty dr r'^2 \phi^*(r) [p_r \psi(r)] = \int_0^\infty dr r'^2 [p_r \phi(r)]^* \psi(r)$ と交換関係 $[r, p_r] = i$ を明らかに満たす。また $L'_i \equiv -\frac{i}{2\pi} \epsilon_{ijk} x_j \partial_k$ は無次元化した角運動量演算子である。この関係は以下の計算から確かめることができる。

$$(2\pi \vec{L}')^2 = -\epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} (x_j \partial_k) (x_l \partial_m) \quad (12)$$

$$= (\delta_{jm}\delta_{kl} - \delta_{jl}\delta_{km})(x_j\partial_k)(x_l\partial_m) \quad (13)$$

$$= (x_j\partial_k)(x_k\partial_j) - (x_j\partial_k)(x_j\partial_k) \quad (14)$$

$$= 2x_j\partial_j + x_jx_k\partial_j\partial_k - x^2\partial^2 \quad (15)$$

$$= x_j\partial_j + (x_j\partial_j)(x_k\partial_k) - x^2\partial^2 \quad (16)$$

$$= (r'\frac{\partial}{\partial r'}) + (r'\frac{\partial}{\partial r'})(r'\frac{\partial}{\partial r'}) - r'^2\vec{\nabla}'^2 \quad (17)$$

$$= r'^2(\frac{1}{r'}\frac{\partial}{\partial r'}r')^2 - r'^2\vec{\nabla}'^2 \quad (18)$$

したがって,

$$\frac{H'}{E_a} = \frac{1}{2}p_r^2 - \frac{1}{r'} + \frac{1}{2r'^2}(2\pi\vec{L}')^2 \quad (19)$$

2 固有状態

H' は回転対称なので、軌道角運動量演算子 $L'_i (i = x, y, z)$ に対して $[H', L'_i] = 0$. これから軌道角運動量演算子の自乗 L'^2 に対しても $[H', L'^2] = 0$. したがって、演算子 H' と L'_z と L'^2 の同時固有状態がとれる.

L'_z と L'^2 の固有関数である球面調和関数 $\langle \theta, \psi | l, m \rangle = Y_{lm}(\theta, \psi)$ は $L'_z Y_{lm} = m Y_{lm}$ と $L'^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$ を満たす. ただし l, m は $l \geq 0, |m| \leq l$ を満たす整数. 実際, $Y_{lm}(\theta, \psi) = Y_{lm}(\theta, \psi + 2\pi)$ の一価性から, エルミート演算子 $L'_z = -\frac{i}{2\pi}\bar{\partial}_\phi$ の固有値 m は整数である. また m の最大値を l とすると, $0 = L_- L_+ |l, m = l \rangle = (L'^2 - L'_z - L'_z) |l, m = l \rangle$ から $[L'^2, L'_z] = 0$ を用いて, 任意の m について L'^2 の固有値は $l(l+1)$ であることがわかる.

$\rho = \frac{2r'}{n}$ においてハミルトニアン H' の固有関数を $Y_{lm}(\theta, \psi) (\frac{2r'}{n})^l e^{-\frac{r'}{n}} u_{ln}(\frac{2r'}{n}) = Y_{lm}(\theta, \psi) \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} u_{ln}(\rho)$ と変数分離すると, $u_{ln}(\rho)$ は以下の方程式を満たす.

$$[\frac{E}{2E_a} + \frac{1}{n\rho} - \frac{l(l+1)}{n^2\rho^2}] u_{ln}(\rho) \rho^l e^{-\rho/2} = -\frac{1}{n^2} (\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho)^2 u_{ln}(\rho) \rho^l e^{-\rho/2} \quad (20)$$

$$= -\frac{1}{n^2\rho} [\frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} u + \frac{u}{4} + \frac{2(l+1)}{\rho} \frac{\partial u}{\partial \rho} - \frac{\partial u}{\partial \rho} - \frac{l+1}{\rho} u] \rho^{l+1} e^{-\rho/2} \quad (21)$$

$$\Leftrightarrow [\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \{(2l+1) + 1 - \rho\} \frac{\partial}{\partial \rho} + (\frac{n^2 E}{2E_a} + \frac{1}{4}) \rho + n - l - 1] u_{ln}(\rho) = 0 \quad (22)$$

ここで $n^2 = -\frac{E_a}{2E}$ とおくと, $u_{ln}(\rho)$ は Laguerre の陪多項式 $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ で表せる. ただし Laguerre の陪多項式 $L_q^p(\rho)$ は以下の微分方程式 (Laguerre 陪方程式) を満たす多項式として定義される.

$$[\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + (p+1-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + q] L_q^p(\rho) = 0 \quad (23)$$

このとき n は整数でありスペクトル $E = -\frac{E_a}{2n^2}$ は離散的になる. また $q \geq 0$ から $n \geq l+1 \geq 1$. 固有関数は $Y_{lm}(\theta, \psi) (\frac{2r'}{n})^l e^{-\frac{r'}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1}(\frac{2r'}{n}) = Y_{lm}(\theta, \psi) (\frac{2r}{na_0})^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}(\frac{2r}{na_0})$ に比例する.

参考文献

- [1] 武藤一雄. “第 15 章 中心力ポテンシャルでの束縛状態 (pdf)”. 量子力学第二 平成 23 年度 学部 5 学期. 東京工業大学.
- [2] Wikipedia: 水素原子におけるシュレーディンガー方程式の解 (2019 年 6 月 8 日参照)