水素の Schrodinger 方程式の解

平松信義

2019 年 6 月 8 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,

$$
\begin{aligned}
H &= -\frac{\hbar^2}{2m_a}\vec{\nabla}_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_a - \vec{r}_e|} && (1)\\
&= -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_c^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_r|} && (2)\\
&= -\frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}_c^2 - \frac{E_a}{2}\vec{\nabla}'^2 - \frac{E_a}{|\vec{r'}|} && (3)\\
&\equiv H_c + H'. && (4)
\end{aligned}
$$

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 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{\mu}$ 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。

$$
\begin{aligned}
\begin{pmatrix} r_e \\ r_a \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a+m_e} & \frac{m_a}{m_a+m_e} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} r_c \\ r_r \end{pmatrix} && (5)\\
&= \begin{pmatrix} 1 & \frac{m_a}{m_a+m_e} \\ 1 & -\frac{m_e}{m_a+m_e} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_c \\ r_r \end{pmatrix}; && (6)\\
\begin{pmatrix} \nabla_e & \nabla_a \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \nabla_c & \nabla_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a+m_e} & \frac{m_a}{m_a+m_e} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}; && (7)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\begin{pmatrix} \nabla_e & \nabla_a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_e} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_e \\ \nabla_a \end{pmatrix} && (8)\\
&= \begin{pmatrix} \nabla_c & \nabla_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a+m_e} & \frac{m_a}{m_a+m_e} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{m_e} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{m_e}{m_a+m_e} & 1 \\ \frac{m_a}{m_a+m_e} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_c \\ \nabla_r \end{pmatrix} && (9)\\
&= \begin{pmatrix} \nabla_c & \nabla_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{M} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla_c \\ \nabla_r \end{pmatrix}; && (10)\\
& && (11)
\end{aligned}
$$

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, $H'/E_a = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}'^2 - \frac{1}{|r'|}$ 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 $\int_0^\infty drr^2\phi^*(r)[p_r\psi(r)] = \int_0^\infty drr^2[p_r\phi(r)]^*\psi(r)$ と交換関係 $[r, p_r] = i$ を明らかに満たす。また $L'_i \equiv -i\epsilon_{ijk}x_j\partial_k$ は無次元化した角運動量演算子である。これは以下の計算から確かめることができる.

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

$$= (\delta_{jm}\delta_{kl} - \delta_{jl}\delta_{km})(x_j\partial_k)(x_l\partial_m) \tag{13}$$
$$= (x_j\partial_k)(x_k\partial_j) - (x_j\partial_k)(x_j\partial_k) \tag{14}$$
$$= 2x_j\partial_j + x_jx_k\partial_j\partial_k - x^2\partial^2 \tag{15}$$
$$= x_j\partial_j + (x_j\partial_j)(x_k\partial_k) - x^2\partial^2 \tag{16}$$
$$= (r'\frac{\partial}{\partial r'}) + (r'\frac{\partial}{\partial r'})(r'\frac{\partial}{\partial r'}) - r'^2\vec{\nabla}'^2 \tag{17}$$
$$= r'^2(\frac{1}{r'}\frac{\partial}{\partial r'}r')^2 - r'^2\vec{\nabla}'^2 \tag{18}$$

したがって,

$$\frac{H'}{E_a} = \frac{1}{2}p_r^2 - \frac{1}{r'} + \frac{1}{2r'^2}\vec{L}'^2 \tag{19}$$

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 $Y_{lm}(\theta,\psi)$ は $L'_zY_{lm} = mY_{lm}$ と $L'^2Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}$ を満たす。ただし $l \geq 0, |m| \geq l$. $\rho = \frac{2r'}{n}$ とおいてハミルトニアンの固有関数を $Y_{lm}(\theta,\psi)(\frac{2r'}{n})^l e^{-\frac{r'}{n}}u_{ln}(\frac{2r'}{n}) = Y_{lm}(\theta,\psi)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}u_{ln}(\rho)$ と変数分離すると、$u_{ln}(\rho)$ は以下の方程式を満たす。

$$[\frac{E}{2E_a} + \frac{1}{n\rho} - \frac{l(l+1)}{n^2\rho^2}]u_{ln}(\rho)\rho^l e^{-\rho/2} = -\frac{1}{n^2}(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho)^2 u_{ln}(\rho)\rho^l e^{-\rho/2} \tag{20}$$
$$= -\frac{1}{n^2\rho}[\frac{\partial^2 u}{\partial\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}u + \frac{u}{4} + \frac{2(l+1)}{\rho}\frac{\partial u}{\partial\rho} - \frac{\partial u}{\partial\rho} - \frac{l+1}{\rho}u]\rho^{l+1}e^{-\rho/2} \tag{21}$$
$$\Leftrightarrow [\rho\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \{(2l+1) + 1 - \rho\}\frac{\partial}{\partial\rho} + (\frac{n^2E}{2E_a} + \frac{1}{4})\rho + n - l - 1]u_{ln}(\rho) = 0 \tag{22}$$

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。

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

Laguerre 陪方程式は $q = n - l - 1$ が整数でないとき $\rho \to \infty$ で発散することが知られているので、物理的な解を考えたとき 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)