水素類似原子

数理化学・物理化学 B 補助資料

安藤耕司 (東京女子大学数理科学科情報理学専攻)

目次: 全体の流れ

1. 概要
2. 微分演算子を極座標に変換
3. 角座標部分の解 (球面調和関数)
4. 動径座標部分の解 (ラゲール多項式)
   (a) 変数変換による簡約
   (b) 漸近的振舞いの検討
   (c) 級数展開の係数決定

1　概要

第 2 節以下で詳細な導出をする前に, 全体の概要を導出抜きで示す.

1.1　水素類似原子の Hamilton 演算子

H, He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, ... のように, 原子核と電子それぞれ 1 つからなる 1 電子原子を水素類似原子と呼ぶ. 原子核は静止しているとする. 陽子は電子の 1800 倍以上の質量を持つので, これは良い近似である. 原子核からの Coulomb ポテンシャルの下での 1 電子の Hamilton 演算子は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla^2 + V(r) \tag{1}$$

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

となる. ϵ_0 は真空誘電率, Z は原子番号, e は電荷素量, $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ は原子核と電子の距離, m_e は電子の質量である.

1.2　極座標への変換：球対称性の利用

孤立原子は球対称性を持つ. すなわち, ポテンシャル V は距離 r のみに依存し, 方向には依存しない. このような場合には, 極座標系 (r, θ, ϕ) を用いるのが便利である. 3 次元空間の点 $\mathrm{P}(x, y, z)$ について, 原点 O からの距離を r, OP と z 軸とのなす角を θ, OP の xy 平面への投影と x 軸とのなす角を ϕ とする. xyz 座標との関係は

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad y = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \tag{3}$$

である. 式 (31) で導くように, Laplace 演算子 ∇^2 を極座標系に変換すると

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{4}$$

となる. θ と ϕ に依存する部分をまとめて

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{5}$$

と定義すれば,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda} \tag{6}$$

となる. 3.1 節で示すように, この演算子 $\hat{\Lambda}$ には

$$\hat{\Lambda} Y_{l,m}(\theta,\phi) = -l(l+1)Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{7}$$

を満たす固有関数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ が存在する. ここで,

$$l = 0,\ \ 1,\ \ 2,\ \ \cdots \tag{8}$$

であり, 各々の l の値について

$$m = -l,\ \ -l+1,\ \ \cdots,\ \ l-1,\ \ l \tag{9}$$

のように, $2l+1$ 個の m の値がある. $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ は球面調和関数 (spherical harmonics) と呼ばれる.

1.3 s, p, d, f, $\cdots$ 軌道関数

変数が θ, ϕ の二つであることに対応して, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ には l と m の二つの量子数がある. l は方位量子数, m は磁気量子数と呼ばれる. $l = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \cdots$ が原子軌道の s, p, d, f, $\cdots$ 関数に対応する. 式 (9) が示すように,

- $l = 0$ には $m = 0$ のみがある. これが s 軌道に対応する.
- $l = 1$ には $m = -1,\ 0,\ 1$ があり, 三つの p 軌道に対応する.
- $l = 2$ には $m = -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2$ があり, 五つの d 軌道に対応する.
  $\cdots$
- 与えられた l の値に対し, $2l+1$ 個の m が存在する.

■**問題**　f 軌道関数に対応する量子数 m はいくつあるか.

(答: 7 個)

上記を, 球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ との関係で表すと, 次のようになる.

- s 軌道は $Y_{0,0}(\theta,\phi)$
- p 軌道は $Y_{1,0}(\theta,\phi)$, $Y_{1,\pm1}(\theta,\phi)$
- d 軌道は $Y_{2,0}(\theta,\phi)$, $Y_{2,\pm1}(\theta,\phi)$, $Y_{2,\pm2}(\theta,\phi)$

■問題　$l=1,2$ の球面調和関数 $Y_{l,m}$ は, 規格化定数を除くと

$$\begin{array}{lcl} Y_{1,0}(\theta,\phi) & \propto & \cos\theta \\ Y_{1,\pm1}(\theta,\phi) & \propto & \sin\theta\, \mathrm{e}^{\pm i\phi} \\ Y_{2,0}(\theta,\phi) & \propto & 3\cos^2\theta-1 \\ Y_{2,\pm1}(\theta,\phi) & \propto & \sin\theta\cos\theta\, \mathrm{e}^{\pm i\phi} \\ Y_{2,\pm2}(\theta,\phi) & \propto & \sin^2\theta\, \mathrm{e}^{\pm 2i\phi} \end{array}$$

と書ける. これらが式 (7) を満たすことを確かめよ.

1.4　動径座標と角座標への変数分離

式 (7) のように, 角度に依存する部分の固有関数が既知なので, 波動関数 $\psi(r,\theta,\phi)$ を動径 (r) 部分と角 (θ,ϕ) 部分に分離して

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{10}$$

とおくことができる. これを Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi) \tag{11}$$

に代入し, 式 (6)-(7) を用いて整理すると, $\hat{\Lambda}$ は $-l(l+1)$ で置き換わり, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ が分離されて $R(r)$ だけの微分方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\right]R(r)=ER(r) \tag{12}$$

が得られる. 左辺が l を含むため, 各 l の値について調べる必要がある. 上式の固有関数解に付随する量子数を n とすると, 固有関数は n と l に依存することになる. これを $R_{n,l}(r)$ と書く.

式 (12) を解くには, r を無次元化した変数

$$\rho=Zr/a_0 \tag{13}$$

に変換するのが便利である. a_0 は Bohr 半径と呼ばれる定数で,

$$a_0=\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mathrm{e}e^2} \tag{14}$$

で定義され, 値は $a_0\simeq 0.5292$ Å である[*1]. この ρ により, 式 (12) の解は

$$R_{nl}(\rho)\propto(\rho \text{ の } n-1 \text{ 次式})\times\mathrm{e}^{-\rho/n} \tag{15}$$

[*1] 1 Å $=10^{-10}$ m

という形で表される．ただし，

$$n = 1,\ 2,\ 3,\ \cdots \tag{16}$$

のように，n は 1 以上の整数値を取る．n は主量子数と呼ばれる．

第 4 節で見るように，式 (12) を解く過程で，l には $0 \leq l \leq n-1$ の整数値をとるという制限が付く．すなわち

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots,\ n-1 \tag{17}$$

前節で見たように，$l = 0, 1, 2, 3$ は s, p, d, f 関数に対応する．このことと，$0 \leq l \leq n-1$ より，次が導かれる．

- $n = 1$ には $l = 0$ のみが存在する．これを 1s 軌道と呼ぶ．
- $n = 2$ には $l = 0,\ 1$ が存在し，それぞれ 2s, 2p 軌道と呼ばれる．
- $n = 3$ には $l = 0,\ 1,\ 2$ が存在し，3s, 3p, 3d 軌道と呼ばれる．
- 以下同様に，4s, 4p, 4d, 4f 軌道と続く．

s, p, d, f というラベルは，スペクトル線の特徴 (sharp, principal, diffuse, fundamental) に由来する．

エネルギー固有値は n のみに依存し，

$$E_n = -\frac{m_\mathrm{e} e^4}{8h^2\epsilon_0^2}\frac{Z^2}{n^2} \tag{18}$$

となる．これは，実験で見出された離散スペクトル系列 (Balmer 系列など) を説明する．水素原子 ($Z = 1$) の 1s 軌道のエネルギーは，$E_1 \simeq -13.6$ eV である．

式 (18) は，Bohr 半径 a_0 を用いて

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{2a_0}\frac{Z^2}{n^2} \tag{19}$$

とも書ける．Coulomb ポテンシャルと同じ [電荷]^2/[長さ] の次元で表される点で見易くなっている．上式のように，水素類似原子の E_n は l, m に依存せず，l, m が異なっても，n が等しい状態は等しいエネルギーを持つ．すなわち，2s と 2p は等エネルギー，3s, 3p, 3d は等エネルギーである．これは，水素類似原子に特有の性質であり，「偶然縮退」と呼ばれている．多電子原子では，この縮退が解け，l の異なる原子軌道は異なるエネルギーを持つようになる．これは，電子間の相互作用の効果である．

1.5 まとめ

1 電子原子である水素類似原子の Schrödinger 方程式は厳密に解くことができる．1 電子なので自由度は 3，すなわち Schrödinger 方程式の変数は 3 個である．よって，解の波動関数は 3 つの量子数を持つ．原子の球対称性により，極座標 r, θ, ϕ を導入すると，Schrödinger 方程式は変数分離される．角座標 θ, ϕ に依存する部分は，球面調和関数で与えられる．動径座標 r 部分の解は，主量子数 n で番号付けられる．角座標 θ, ϕ に対応する部分は，方位量子数 l，磁気量子数 m により番号付けられる．解の波動関数を原子軌道関数 (Atomic Orbital) と呼ぶ．

以上が，導出抜きの概要である．次節以下で詳細を詰めていく．

2　極座標への変換

原子核の周りの電子運動のように, ポテンシャルが球対称である場合には, その対称性を反映した極座標系を用いるのが便利である．本節では, Hamilton 演算子の運動エネルギー項に含まれる Laplace 演算子 ∇^2 を極座標に変換する．これには幾つかの方法があるが, 少々泥臭いが最も初等的な方法を用いる．まず 2 次元で概要を見てから 3 次元に進むことにする．

2.1　二次元の場合

2 次元平面上の点 $\mathrm{P}(x,y)$ を考える．原点 O からの距離を r, OP と x 軸とのなす角を θ とする．ただし, θ は x 軸の正の部分から反時計回りに測り, $0 \le \theta < 2\pi$ とする．r, θ によって任意の点の位置を表すことが可能であり, これを極座標という．xy 座標との関係は

$$x = r\cos\theta, \qquad y = r\sin\theta \tag{20}$$

となる．我々の目的は, 2 次元の Laplace 演算子

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \tag{21}$$

を r, θ で表すことにある．式 (20) より, r, θ は x, y の関数である．$f(r,\theta) = f(r(x,y), \theta(x,y))$ を x で偏微分すると,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} \tag{22}$$

となる[*2]．f は任意なので演算子の関係式として書くと

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} \tag{23}$$

となる．$\partial r/\partial x$ や $\partial\theta/\partial x$ を求めるために r, θ を x, y で表す．

$$r^2 = x^2 + y^2, \qquad \tan\theta = y/x \tag{24}$$

これらの両辺を x で偏微分し, r, θ で表されるように整理すると

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos\theta, \qquad \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{\sin\theta}{r} \tag{25}$$

これらを式 (23) に代入すれば, $\partial/\partial x$ が r, θ とその偏微分で表される．y に関する偏微分も同様に書き表す．次に, $\partial^2/\partial x^2$ などの二階偏微分も上と同様にして行う．これらより, 式 (21) の Laplace 演算子を r, θ で表すことができる．結果は,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \tag{26}$$

となる．

[*2] 1 変数の場合の連鎖則 $\{f(g(x))\}' = f'(g(x)) \cdot g'(x)$ を多変数へ拡張したもの．

■**問題**　上記を確かめ, 式 (26) を導け. (慣れないうちは, 微分演算の対象となる関数を f などと陽に書いて計算を進めるのが良い.)

2.2　三次元の場合

3 次元空間の点 $\mathrm{P}(x, y, z)$ について, 原点 O からの距離を r, OP と z 軸とのなす角を θ, OP の xy 平面への投影と x 軸とのなす角を ϕ とする. デカルト座標との関係は

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad y = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \tag{27}$$

である. r, θ, ϕ を x, y, z で表すと

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad \cos\theta = z/r, \quad \tan\phi = y/x \tag{28}$$

これらを x で偏微分し, r, θ, ϕ で表されるように整理すると

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi, \quad \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}, \quad \frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta} \tag{29}$$

これらを連鎖則

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{30}$$

に代入すれば, 右辺が r, θ, ϕ とその偏微分で表される. y, z についても同様に計算する. これらにより, 3 次元の Laplace 演算子

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

を書き換えると,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda} \tag{31}$$

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{32}$$

となる.

■**問題**　演算子 $\hat{H}$ を

$$\hat{H} = -\frac{a}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \tag{33}$$

とする. このとき,

$$\psi(r) = \mathrm{e}^{-r/a}, \quad \phi(r) = r\mathrm{e}^{-r/2a}\cos\theta \tag{34}$$

の各々が $\hat{H}$ の固有関数であることを示し, 固有値を記せ.

3 角座標部分

3.1 調和関数と球面調和関数

Laplace 演算子による微分方程式

$$\nabla^2 f(x, y, z) = 0 \tag{35}$$

を満たす関数 f を一般に**調和関数**という．調和関数の中でも，x, y, z に関する l 次 $(l = 0, 1, 2, \cdots)$ の同次多項式であるものを $U_l(x, y, z)$ とする[*3]．この U_l は，

$$U_l(x, y, z) = \sum_{\alpha+\beta+\gamma=l} c_{\alpha\beta\gamma}\, x^\alpha y^\beta z^\gamma \tag{36}$$

と書ける．$c_{\alpha\beta\gamma}$ は定数係数，α, β, γ は $\alpha + \beta + \gamma = l$ を満たす 0 以上の整数の組である．

■具体例　例えば，0 次 $(l = 0)$ の場合はただの定数 $U_0 = c_{000}$ で，明らかに式 (35) を満たす．1 次 $(l = 1)$ の場合は

$$U_1(x, y, z) = c_{100}\, x + c_{010}\, y + c_{001}\, z$$

で，1 次式だから 2 階微分がゼロになり式 (35) を満たすことは直ちに分かる．2 次 $(l = 2)$ の場合は

$$U_2(x, y, z) = c_{200}\, x^2 + c_{020}\, y^2 + c_{002}\, z^2 + c_{110}\, xy + c_{011}\, yz + c_{101}\, xz$$

となるが，

$$\nabla^2 U_2 = 2(c_{200} + c_{020} + c_{002})$$

であるから，式 (35) を満たす条件は

$$c_{200} + c_{020} + c_{002} = 0 \tag{37}$$

である．例えば $c_{200} = 1,\ c_{020} = -1,\ c_{002} = 0$ とおいた

$$U_2(x, y, z) = x^2 - y^2$$

は式 (35) を満たす．他の例として，$c_{200} = -1,\ c_{020} = -1,\ c_{002} = 2$ も式 (37) を満たすので，

$$U_2(x, y, z) = 2z^2 - x^2 - y^2 = 3z^2 - r^2$$

は式 (35) を満たす．このようにして，式 (35) を満たす 2 次の同次多項式から，独立なものとして

$$x^2 - y^2,\ 3z^2 - r^2,\ xy,\ yz,\ xz$$

の 5 つが得られることになる．これらが，標準的な考察の対象となる d 軌道の添字に対応している．

[*3] 同次多項式とは，全ての項が変数に関して同じ次数であるものを言う．例えば，$ax^2 + bxy + cy^2$ は x, y に関する 2 次の同次多項式である．

式 (36) の $U_l(x,y,z)$ に対し,

$$U_l(x,y,z) = r^l\, Y_l(\theta,\phi) \tag{38}$$

で定義される $Y_l(\theta,\phi)$ を l 次の**球面調和関数**という. 仮に x,y,z,r を長さの次元とすると, $\alpha+\beta+\gamma=l$ だから式 (36) は [長さ]^l の次元なので, それを r^l として括り出したのが式 (38) になっている.

U_l は調和関数として定義されているので, 上式に Laplace 演算子を施したものは 0 になる. そこで右辺に式 (31) を演算したものは

$$(l(l-1)+2l+\hat{\Lambda})r^{l-2}\, Y_l(\theta,\phi) = 0$$

となる. r^{l-2} の因子を落して移項すれば,

$$\hat{\Lambda} Y_l(\theta,\phi) = -l(l+1) Y_l(\theta,\phi) \tag{39}$$

を得る. これは, Laplace 演算子の角度部分 $\hat{\Lambda}$ の固有関数が $Y_l(\theta,\phi)$ であり, 対応する固有値が $-l(l+1)$ であることを示す. このように, Y_l の具体的な表式を求めなくても, 式 (38) の定義から, Y_l は $\hat{\Lambda}$ の固有関数であり, 固有値は $-l(l+1)$ であることを知ることができる.

■**補足: 独立な解の個数**　上の具体例において, $l=2$ の場合は 5 つの独立な解があることを見た. これを一般的に考察すると次のようになる.

U_l の定義式 (36) の右辺の項数は $(l+1)(l+2)/2$ である. なぜならば, 式 (36) の右辺の和は $\alpha+\beta+\gamma=l$ の下で取るので, α,β,γ のうちの二つだけが独立に変化できる. そこで α と β を変化させると, $\alpha+\beta=n$ となる (α,β) の組は $(0,n)$, $(1,n-1),\cdots,(n,0)$ の $(n+1)$ 通りで, n は 0 から l まで取り得る. よって, α,β,γ の組は

$$\sum_{n=0}^{l}(n+1) = (l+1)(l+2)/2$$

通りとなる. 同様に, l 次の同次多項式である U_l を二階微分した $\nabla^2 U_l$ は $(l-2)$ 次の同次多項式となるから, その項数は上式の l を -2 ずらした $(l-1)l/2$ である. 以上より, Laplace 方程式

$$\nabla^2 U_l = 0$$

は, U_l の $(l+1)(l+2)/2$ 個の係数について $(l-1)l/2$ 個の条件を与えるものとなる. よって, 独立な解の数はこれらの差 $2l+1$ となる. 式 (38) で定義される $Y_l(\theta,\phi)$ についても, 独立な関数の数は $2l+1$ となる.

水素類似原子について見たように, 磁気量子数 m が $-l,\cdots,l$ の $2l+1$ 個に限られることは, s 軌道が 1 つ, p 軌道が 3 つ, d 軌道が 5 つ, $\cdots$ といった数を決めている点で重要である. このことは, 具体的に微分方程式を解く計算をしなくても, 上のような簡潔な考察から導かれる.

4　動径座標部分

4.1　微分方程式の簡約

球対称ポテンシャル $V(r)$ の場合の Schrödinger 方程式は,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+\frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}\right)+V(r)\right]\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi) \tag{40}$$

と書けるが, $\hat{\Lambda}$ については式 (39) が成り立つので, $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y_l(\theta,\phi)$ とおくことによって $\hat{\Lambda}$ は $-l(l+1)$ に置き換わる．これにより, 左辺の演算子には θ,ϕ に依存する項がなくなるので, $Y_l(\theta,\phi)$ を落とすことが出来て,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\right]R(r)=ER(r) \tag{41}$$

を得る．左辺の, r に関する微分からなる 2 項は,

$$\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}=\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r$$

のようにまとめることができる (確かめよ)．よって,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\right]R(r)=ER(r) \tag{42}$$

となり,

$$u(r)=rR(r)$$

とおけば, 1 階微分を含まない形

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left(\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\right]u(r)=Eu(r) \tag{43}$$

となることが分かる．両辺に $-2m_\mathrm{e}/\hbar^2$ を掛ければ

$$u''-\frac{l(l+1)}{r^2}u-\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}V(r)u=-\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}Eu \tag{44}$$

水素類似原子における $V(r)$ は,

$$V(r)=-\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \tag{45}$$

であるから,

$$-\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}V(r)=2\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{m_\mathrm{e}e^2}{\hbar^2}\frac{Z}{r}=\frac{2Z}{a_0r}$$

とおく．$a_0=4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_\mathrm{e}e^2)$ は Bohr 半径である．

■**補足**　式 (44) 左辺の最初の 2 項は u を $[長さ]^2$ で割った次元であることが見て取れるので, 上式の中央に現れた複雑な係数が $[長さ]^{-1}$ を与えることも理解される.

次に, 座標を無次元化するため

$$\rho \equiv Zr/a_0 \tag{46}$$

とおく. 式 (44) は u を r^2 で割った次元をもつので, ρ による微分に直せば $(Z/a_0)^2$ の因子が掛かる. ρ による微分を改めて u'' と書くことにすると

$$u'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}u - \frac{2}{\rho}u = -\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}Eu \tag{47}$$

となる. $V(r) < 0$ なので束縛状態は $E < 0$ である. これを考えることにして, 右辺の係数を

$$-\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}E \equiv \kappa^2 \tag{48}$$

とおく. ただし, $\kappa > 0$ とする. (κ の 2 乗にしたのは, 後の式を見易くするためである.) 左辺の次元を真面目に調べてもよいが, ρ は無次元なので κ も無次元であることが, 式 (47) から見て取れる. 以上により, 解くべき方程式は次式となった.

$$u'' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}u - \frac{2}{\rho}u = \kappa^2 u \tag{49}$$

4.2　漸近的振舞い

式 (49) のような微分方程式を解くには, まず解が定義域の両端でどのように振る舞うかを調べるのがよい. 今の場合, $0 < \rho < \infty$ なので, $\rho \to 0$ と $\rho \to \infty$ を調べる.

まず, $\rho \to \infty$ のときは, $1/\rho$ に比例する項は無視できて, 式 (49) は

$$u'' = \kappa^2 u$$

に近づく. その解は

$$u(\rho) = C_1 \mathrm{e}^{\kappa\rho} + C_2 \mathrm{e}^{-\kappa\rho}$$

と書ける. しかし, 第 1 項は $\rho \to \infty$ で発散するので, 波動関数としては不適である. よって, $\rho \to \infty$ での振る舞いは

$$u(\rho) \sim \mathrm{e}^{-\kappa\rho} \quad (\rho \to \infty)$$

となる. 次に, $\rho \to 0$ での振る舞いを考える. このとき, 式 (49) の微分以外の項では $l(l+1)/\rho^2$ が支配的となる. (例外は $l = 0$ の場合であるが, これは後で別に考える.) よって,

$$u'' = \frac{l(l+1)}{\rho^2}u$$

を調べる．$u(\rho) = C\rho^{\alpha}$ とおくと，上式は

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1)$$

となる．これは $(\alpha+l)(\alpha-l-1)=0$ と因数分解されるので，$\alpha = l+1,\ -l$ を与える．しかし，$\rho\to 0$ で ρ^{-l} は発散してしまうので，$\alpha=-l$ は不適である．(実は，これについてはもう少し丁寧な考察が必要である．$l=0$ の場合も同様なので，末尾の補遺に記した．) よって，

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1} \quad (\rho\to 0) \tag{50}$$

4.3 解の構成

以上の考察から，解を

$$u(\rho) = \rho^{l+1}\mathrm{e}^{-\kappa\rho}(c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2 + \cdots) \tag{51}$$

の形に仮定して，係数 c_k $(k=0,1,2,\cdots)$ を調べる．

■計算

$$u(\rho) = \rho^{l+1}\mathrm{e}^{-\kappa\rho}\sum_{k=0}^{\infty} c_k\rho^k$$

とおいて式 (49) に代入し整理すると，$\displaystyle\sum_{k=0}^{\infty}\{\cdots\}\rho^{k+l}$ の形と $\displaystyle\sum_{k=0}^{\infty}\{\cdots\}\rho^{k+l-1}$ の形が出る．後者の和の番号を -1 ずらせば，$\displaystyle\sum_{k=-1}^{\infty}\{\cdots\}\rho^{k+l}$ の形になって前者と揃う．しかも，この場合 $\{\cdots\}$ において $k=-1$ とすると 0 になるので，$\displaystyle\sum_{k=0}^{\infty}\{\cdots\}\rho^{k+l}$ としてよい．以上より，

$$\sum_{k=0}^{\infty}\left[\{2-2\kappa(k+l+1)\}\,c_k + \{(k+l+2)(k+l+1)-l(l+1)\}\,c_{k+1}\right]\rho^{k+l} = 0$$

全ての $k\geq 0$ について ρ^{k+l} の係数 $[\cdots]=0$ となることから，次式を得る．

上記の計算より，$k\geq 0$ において c_k の漸化式

$$c_{k+1} = \frac{2(1-\kappa(k+l+1))}{l(l+1)-(k+l+1)(k+l+2)}c_k \tag{52}$$

を得る．これにより，全ての c_k $(k\geq 1)$ が c_0 で表されることになる．

ここで注意すべきは，$\{c_k\}$ が無限級数になったときの $u(\rho)$ の振る舞いである．式 (52) において $k\to\infty$ とすると，

$$c_{k+1} \sim \frac{2\kappa}{k}c_k$$

となる．これは

$$\mathrm{e}^{2\kappa\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\kappa)^k}{k!}\rho^k$$

における係数の振る舞いと同じである．よって，$\rho \to \infty$ で

$$u(\rho) \sim \rho^{l+1}\mathrm{e}^{-\kappa\rho}\mathrm{e}^{2\kappa\rho} = \rho^{l+1}\mathrm{e}^{\kappa\rho}$$

となって発散してしまい，物理的に不適切である．このようなことが起こらないためには，級数が有限の次数で終端すればよい．そうすれば，$\rho \to \infty$ で $\mathrm{e}^{-\kappa\rho}$ の因子が支配的になり，$u(\rho) \to 0$ となる．級数が有限の次数で終端するには，ある k の値 (k_{max} とする) より先で $c_k = 0$ となればよい．それには，式 (52) 右辺の係数が k_{max} で消えればよい．すなわち，

$$1 - \kappa(k_{\mathrm{max}} + l + 1) = 0$$

これにより κ が決まり，よって式 (48) から E が決まる．

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \frac{1}{(k_{\mathrm{max}} + l + 1)^2} \tag{53}$$

これにより，水素類似原子のエネルギーが整数の逆二乗に比例することが導かれた．見易くするために

$$n = k_{\mathrm{max}} + l + 1$$

とおいて，これを「主量子数」と呼ぶことにする．$k_{\mathrm{max}} \geq 0,\ l \geq 0$ であるから，

$$n \geq 1$$

である．また，$k_{\mathrm{max}} = n - l - 1 \geq 0$ であるから，n の値を決めたら

$$l \leq n - 1$$

となる．よって，$n = 1$ のときは $l = 0$ すなわち 1s のみ，$n = 2$ のときは $l = 0, 1$ すなわち 2s と 2p の 2 種類，$n = 3$ のときは $l = 0, 1, 2$ すなわち 3s, 3p, 3d という規則は上式に由来することが分かる．

エネルギーの表式は，式 (53) の a_0^2 のうち 1 つを残して

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{2a_0}\frac{Z^2}{n^2} \tag{54}$$

と表せば，式 (45) の $V(r)$ と次元の対応が付いて見易い*4．

*4 次元という意味では，式 (53) も

$$-\frac{\hbar}{2m_{\mathrm{e}}}\frac{1}{[長さ]^2}$$

となっているので，Schrödinger 方程式を想起すれば，エネルギーとして適切であることが見て取れる．

■補足　$V(r)$ 中では Z だったのが, E_n では Z^2 になっているのは, 次のように解釈される. まず, Bohr 半径 a_0 は, 水素原子 $Z=1$ の場合の 1s 軌道の平均的な半径である. (これは, 1s 波動関数から r の期待値を計算すれば出るが, 今は定性的な見積なので省略する.) $Z>1$ になると, 核の正電荷から電子への静電引力が強くなり, 平均半径は a_0/Z 程度にスケールされる. この $1/Z$ と $V(r)$ 中の Z が合わさって, E_n 中の Z^2 の因子となった.

以上より, $R(r)=u(r)/r$ すなわち $R(\rho)\propto u(\rho)/\rho$ は,

$$R_{n,l}(\rho)=\mathrm{e}^{-\rho/n}\sum_{k=0}^{n-l-1}c_k\rho^{k+l} \tag{55}$$

と書ける[*5]. $k\geq 1$ の c_k は, 式 (52) から全て c_0 で表される. c_0 は不定だが, それは波動関数の規格化条件から決めることになる.

$R_{n,l}(\rho)$ の一般解は, いわゆる Laguerre 多項式で表される. しかし, 実際によく使う n,l の値での $R_{n,l}(\rho)$ を, 式 (52) を用いて求めるのは容易である. 例えば, 1s 関数は $n=1,l=0$ であり, $n-l-1=0$ であるから, 式 (55) は

$$R_{10}(\rho)=C\mathrm{e}^{-\rho}$$

となる. この場合は $C=c_0$ であるが, 以下では簡単のために定数因子を全て C と書く.

2s 関数は $n=2,l=0$ であり, $n-l-1=1$ であるから多項式部分は $c_0+c_1\rho$ となる. 式 (52) から $c_1=-(1/2)c_0$ を得るので,

$$R_{20}(\rho)=C(2-\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}$$

となる. よって, 2s 関数は $\rho=2$ すなわち $r=2a_0/Z$ に節を持つ.

■問題　同様にして, 2p, 3s, 3p, 3d の動径関数を求めよ.

■答

$$\begin{aligned}
R_{21}(\rho)&=C\rho\mathrm{e}^{-\rho/2}\\
R_{30}(\rho)&=C(27-18\rho+2\rho^2)\mathrm{e}^{-\rho/3}\\
R_{31}(\rho)&=C(6\rho+\rho^2)\mathrm{e}^{-\rho/3}\\
R_{32}(\rho)&=C\rho^2\mathrm{e}^{-\rho/3}
\end{aligned}$$

一般には,

$$R_{n,l}(\rho)=C(\rho\text{ の }n-1\text{ 次多項式})\mathrm{e}^{-\rho/n}$$

となる.

[*5] $u(r)/r$ を $u(\rho)/\rho$ で書き直したことで a_0/Z の定数因子が出るが, それは c_k に含めたと考えればよい.

■**補足**　多くの本では式 (51) の代りに

$$u(\rho) = \rho^{l+1} \mathrm{e}^{-\kappa\rho} v(\rho)$$

とおいて $v(\rho)$ に関する微分方程式を導き, 次に

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k$$

とおいて係数を調べている．これは, v に関する微分方程式が, いわゆる「合流型超幾何関数 (Confluent Hypergeometric Function)」のものに帰着できるからである．(Kummer 方程式と呼ばれることもある．) 合流型超幾何関数は, Laguerre 多項式, Bessel 関数, Hermite 多項式などを特別な場合として含む広い関数である．よって, それに帰着することを示すのは意義のあることである．しかし, 結局上式のように級数展開して解くのであれば, v に関する微分方程式を導く部分は余分な手間とも言えるので, ここでは省いた.

補遺: 原点付近での振る舞い

式 (50) へ至る議論で, $u(\rho) \sim \rho^{-l}$ は $\rho \to 0$ で発散するので不適とした際, これにはもう少し丁寧な議論が必要と書いた．それは, 極座標による積分の体積要素は $r^2 dr$ を含むので, r^2 が発散を打ち消して規格化積分が収束するかも知れないからである.

波動関数の規格化条件は

$$1 = \int |\psi(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = \int |R(r) Y_l(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta \; dr \; d\theta \; d\phi$$

である．角度部分の積分が 1 となるように Y_l を規格化しておけば,

$$= \int_0^{\infty} r^2 |R(r)|^2 dr = \int_0^{\infty} |u(r)|^2 dr$$

となる．よって, $l \geq 1$ であれば $u(\rho) \sim \rho^{-l}$ はやはり不適である．問題は $l = 0$ のときで, $\rho \to 0$ で $u(\rho) = \rho^0 = C$ (定数) とすると, $\rho \to \infty$ の考察から求めた $\mathrm{e}^{-\kappa\rho}$ の因子があるので積分は収束する．しかし, これには次のような問題がある.

$l = 0$ のとき $u(\rho)$ が定数であるとする．Y_0 も定数 (すなわち s 軌道は球対称) であるから, $r \to 0$ で

$$\psi(\boldsymbol{r}) \sim \frac{C}{r} \quad (r \to 0)$$

のように振る舞う．ところが,

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(\boldsymbol{r})$$

である[*6]から, $\nabla^2 \psi(\boldsymbol{r})$ から $\delta(\boldsymbol{r})$ に比例する項が出てしまう．そのような項を出してしまう $\psi(\boldsymbol{r})$ は, Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}} \nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \right) \psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

[*6] この式は, 原点に点電荷があるときの Poisson 方程式と同様である．電磁気学の教科書などを参照.

を満たすことはできない. よって, $C = 0$ でなければならず, $r \to 0$ で $R(r) \sim r^0$ すなわち $u(r) \sim r^1$ となる.

以上より, 式 (50) は全ての $l\ (\geq 0)$ で適切であることが分った.