# 因数分解による水素様原子に対するシュレディンガー方程式の解法

adhara*

2017 年 9 月 26 日

## 1　導入

$$H\Psi(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}) \qquad (1)$$

を解くことを考える。ここで、$Z$ は原子の価数である。また、$m_e$ は正確には電子そのものの質量というよりは換算質量であるべきである。

中心力ポテンシャルの問題なので、球座標表示 $(r, \theta, \phi)$ で解くことができる。中心力下ポテンシャルでは、よく知られて

* Twitter @adhara_mathphys

いるように角運動量演算子 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times (-i\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}})$ に対して、$\boldsymbol{L}^2$ が保存する。球座標表示にして、角運動量演算子を用いるとシュレディンガー方程式は

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\boldsymbol{L}^2}{\hbar^2 r^2} + \frac{2Z}{r}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2} + 2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{2}$$

のように書き換えられる。よく知られているように角度部分と動径部分は変数分離することが出来る、すなわち球面調和関数を用いて、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r) \tag{3}$$

と書くことが出来る。整数 $l, m$ はそれぞれ角運動量量子数、磁気量子数と呼ばれ、$l \geq 0, -l \leq m \leq l$ である。

ここで、$Y_{lm}(\theta, \phi)$ は $L^2, L_z$ の同時固有状態であり、

$$\boldsymbol{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{4}$$

$$\boldsymbol{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{5}$$

である。さらに規格化条件

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \left|Y_{lm}(\theta, \phi)\right|^2 = 1 \tag{6}$$

が成立している。

したがって、動径部分の固有値方程式

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2Z}{r}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}+2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]R_l(\boldsymbol{r})=0 \tag{7}$$

に帰着する。

さらに、$R_l(r)=\psi_l(r)/r$ とおけば、一回微分の項を消去することができる。すなわち、$\psi_l$ に関する固有値方程式

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2}{r}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}+2E_l\frac{m_e}{\hbar^2}\right]\psi_l(\boldsymbol{r})=0 \tag{8}$$

に帰着させることができる。

$$\mathcal{H}_l(r)=-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2}{r}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2} \tag{9}$$

とおけば、

$$\mathcal{H}_l(r)R_l(r)=2E_l\frac{m_e}{\hbar^2}\psi_l(r)=:\epsilon_l\psi_l(r) \tag{10}$$

と書ける。以下、この固有値方程式における束縛状態の解を求めることを考える。

## 2　昇降演算子の導入

この章では、

$$\mathcal{H}_l(r)=a_l^\dagger a_l+c_l \tag{11}$$

$c_l$ はスカラーという形式に書き換えることを考える。$a_l$ は一回微分を含む演算子であり、$a_l^\dagger$ はその共役演算子である。

これは可能であり、

$$a_l = \frac{d}{dr} + \frac{l}{r} - \frac{1}{l}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2} \tag{12}$$

$$a_l^\dagger = -\frac{d}{dr} + \frac{l}{r} - \frac{1}{l}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2} \tag{13}$$

$$c_l = -\frac{1}{l^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\left(\frac{m_e}{\hbar^2}\right)^2 \tag{14}$$

により達成される。($l \geq 1$ で成立している。)

一方、別の書き換えをすることができる。それを見よう。昇降演算子と呼ばれるゆえんが見えてくる。

まず、$a_l, a_l^\dagger$ の交換関係は、

$$[a_l, a_l^\dagger] = -\frac{2l}{r^2} \tag{15}$$

となることから、

$$\begin{aligned} a_l a_l^\dagger &= a_l^\dagger a_l - \frac{2l}{r^2} \\ &= \mathcal{H}_l(r) - c_l - \frac{2l}{r^2} \\ &= \mathcal{H}_{l-1}(r) - c_l \end{aligned} \tag{16}$$

となり、（ただし、$l \geq 1$）

$$\mathcal{H}_{l-1}(r) = a_l a_l^\dagger + c_l \tag{17}$$

が成立する。したがって、$l \geq 1$ で、

$$\mathcal{H}_l(r) = a_{l+1} a_{l+1}^\dagger + c_{l+1} = a_l^\dagger a_l + c_l \tag{18}$$

となる。ただし、式 18 の最初の等式に付いては $l = 0$ でも成立している。

# 3　昇降演算子の働き

角運動量量子数 $l \geq 1$ に対応する解が

$$\mathcal{H}_l \psi_{l,k} = \epsilon_{l,k} \psi_{l,k} \tag{19}$$

のように与えられたとする。

このとき、

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{l+1} a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} &= \left[ a_{l+1}^\dagger a_{l+1} + c_{l+1} \right] a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} \\
&= \left[ a_{l+1}^\dagger (\mathcal{H}_l - c_{l+1}) + c_{l+1} a_{l+1}^\dagger \right] \psi_{l,k} \\
&= \epsilon_{l,k} a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k}
\end{aligned} \tag{20}$$

が成立する。

この等式より、$a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} = 0$ でなければ $a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k}$ が角運動量量子数 $l+1$ に対応する解となり、かつ、$\psi_l$ と同じエネル

ギー $\epsilon_{l,k}$ を持つことが分かる。すなわち、$a_l^\dagger$ は角運動量量子数に関する上昇演算子（固有状態に作用する）である。しかも（固有状態に作用した場合）エネルギーを保つという特性を持つ。

さらに、$l \geq 1$ として、

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{l-1} a_l \psi_{l,k} &= \left[a_l a_l^\dagger + c_l\right] a_l \psi_{l,n} \\ &= \left[a_l(\mathcal{H}_l - c_l) + c_l a_l\right] \psi_{l,k} \\ &= \epsilon_{l,k} a_l \psi_{l,k} \end{aligned} \tag{21}$$

この等式より、$a_l \psi_{l,k} = 0$ でなければ $a_l \psi_{l,k}$ が角運動量量子数 $l-1$ に対応する解となり、かつ、$\psi_l$ と同じエネルギー $\epsilon_{l,k}$ を持つことが分かる。すなわち、$a_l$ は角運動量量子数に関する下降演算子（固有状態に作用する）である。しかも（固有状態に作用した場合）エネルギーを保つという特性を持つ。

# 4　束縛状態のスペクトルと縮重度

束縛状態のエネルギーの縮重度は有限である。したがって、固有状態が与えられたときに、上昇演算子、あるいは下降演算子を作用させて無限に状態を作ることは出来ない。上昇演算子については、$a_{l+1}^\dagger \psi = 0$ を満たす波動関数 $\psi$ が存在すること、下降演算子については、量子数 $l$ についての制限 $l \geq 1$ によって、作用させることのできる回数が有限であることが保

証される。（$a_l$ は $l=0$ で定義不能である。）

ここで、$a^\dagger_{l+1}\psi=0$ を満たす $\psi$ は、明らかに $\mathcal{H}_l$ の固有状態である。すなわち、

$$\mathcal{H}_l\psi=\left[a_{l+1}a^\dagger_{l+1}+c_{l+1}\right]\psi=c_{l+1}\psi \tag{22}$$

となり、対応する固有値は

$$c_{l+1}=-\frac{1}{(l+1)^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\left(\frac{m_e}{\hbar^2}\right)^2 \tag{23}$$

となる。この $\psi$ を $\psi_{l,0}$ とすると、

$$\psi_{l,0}\propto r^{l+1}e^{-\frac{r}{l+1}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}} \tag{24}$$

がその関数形である。対応するエネルギーは、

$$E_{l,0}=-\frac{1}{2(l+1)^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\left(\frac{m_e}{\hbar^2}\right) \tag{25}$$

である。自明なことであるが、$l$ が異なれば $E_{l,0}$ は異なる。

縮退している状態の数は以下のようにして分かる。上記の状態に降演算子を作用させることで、縮退しているが異なる角運動量量子数を持つ状態 $a_l\psi_{l,0}$，$a_{l-1}a_l\psi_{l,0}$，$\cdots$，$a_1\cdots a_{l-1}a_l\psi_{l,0}$ を得ることができる。

それぞれの状態の縮退数はスピンを考慮しない場合、$2l+1, 2l-1, \cdots, 1$ となる。したがって、スピンを考慮しない縮退数は

$$\sum_{m=0}^{l}(2m+1) = l(l+1)+l+1 = (l+1)^2 \tag{26}$$

となる。以上より、束縛状態の波動関数（下降演算子と $\psi_{l,0}$ で書かれる）とエネルギーを求めることが出来た。