Schrödinger による波動方程式解法（ラゲール陪多項式を用いた解法）

adhara*

2017 年 9 月 16 日

1　問題

水素様原子に対するシュレディンガー方程式、

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

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, θ, ϕ) 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

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

に帰着する。以下、動径部分の関数 $R_l(r)$ をラゲール陪多項式を用いて表すことを考える。

2　エネルギースペクトル導出の準備

2.1　一回微分の項の消去

関数

$$\varphi_l(r)=rR_l(r) \tag{8}$$

を導入すると、

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2}{r}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}+2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]\varphi_l(\boldsymbol{r})=0 \tag{9}$$

のように、一回微分の項を消去することが出来る。

ここで、

$$A=2\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}>0 \tag{10}$$

$$B=-2E\frac{m_e}{\hbar^2}>0 \quad (E<0) \tag{11}$$

を導入すると、

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{A}{r} - B\right]\varphi_l(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{12}$$

となる。

2.2 ラゲール陪多項式に関する関係式

ラゲール陪多項式

$$L_n^k(x) = \frac{1}{n!}\sum_{m=0}^{n}(-1)^m {}_nP_{n-m}\ {}_{n+k}C_{n-m}\ x^m \tag{13}$$

を用いて関数

$$\Phi_n^k(x) = e^{-x/2}x^{(k+1)/2}L_n^k(x) \tag{14}$$

を定義すると、

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} + \frac{2n+k+1}{2x} - \frac{k^2-1}{4x^2}\right]\Phi_n^k = 0 \tag{15}$$

が成立している。実は、ラゲール陪多項式を n, k が実数になるように拡張可能であり、これによって定義される $\Phi_{n,k}$ についても式 15 は成立する。[*1]

[*1] この辺りの事情は、ラゲール陪多項式を合流型超幾何関数の一種であることから理解可能である。

この関数の二乗ノルムは次のようになる。

$$\int_0^\infty dx \left\{\Phi_n^k(x)\right\}^2 = \frac{(n+k)!}{n!}(2n+k+1) \tag{16}$$

3 エネルギースペクトルと波動関数の導出

式 12 と式 15 を見比べて、

$$r = r'/\sqrt{4B} \tag{17}$$

を導入すると、式 12 は

$$\left[\frac{d^2}{dr'^2} - \frac{1}{4} + \frac{A/\sqrt{B}}{2r'} - \frac{(2l+1)^2-1}{4r'^2}\right]\varphi_l(\sqrt{4B}\boldsymbol{r}') = 0 \tag{18}$$

のように変形でき、式 15 と似た形になっていることがわかる。すなわち、18 の解は

$$\begin{aligned}\varphi_l(\sqrt{4B}r') &= \Phi^{2l+1}_{A/\sqrt{4B}-l-1}(r') && (19)\\ &= e^{-r'/2}r'^{l+1}L^{2l+1}_{A/\sqrt{4B}-l-1}(r') && (20)\end{aligned}$$

となることが分かる。

ここで、$2l+1$ が正整数であることは l が 0 以上の整数であることから明らかである。では、$A/\sqrt{4B}-l-1$ はどのような

数であろうか。実は非整数の正実数 n に拡張したラゲール多項式は $x\to\infty$ で $L_n(x)\to x^n e^x$ のように発散する。[*2]また、負実数 n の多項式については、$L_n(x)\to e^x x^{-n-1}$ のように発散する。[*3]したがって、束縛状態において波動関数が $r\to\infty$ で減衰するという束縛条件を考慮すると、 $A/\sqrt{4B}-l-1$ は非負整数である必要がある。

すなわち、

$$A/\sqrt{4B}=\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}/\sqrt{-2E\frac{m_e}{\hbar^2}} \tag{21}$$

は $l+1$ 以上の整数となり、とくに正整数である。この正整数を N とおくことにすると、エネルギー E は N のみに依存するので E_N と記すことにすると、

$$E_N=-\frac{1}{2N^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{m_e}{\hbar^2} \tag{22}$$

となる。

■縮重度

ある角運動量量子数 l を持つエネルギー固有状態のエネル

[*2] k の上添字についた陪多項式についても同様。これの証明は別の機会に書く。

[*3] こちらも k の上添字についた陪多項式についても同様。証明はやはり別の機会に書く。

ギー E_N であるとすると、$N \geq l+1$ が成立している必要がある。すなわち、エネルギーが E_N となる状態からなる固有空間は、角運動量量子数 l が $0, 1, \cdots, N-1$ となる部分空間の直和となっている。したがって、E_N に対する縮重度は、

$$\sum_{l=0}^{N-1}(2l+1) = N^2 \tag{23}$$

となる。

■規格化した固有波動関数

エネルギー E_N（N を主量子数と呼ぶ）、角運動量量子数 l、磁気量子数 m となる固有波動関数を $\Psi_{Nlm}(r,\theta,\phi)$ と書くと、

$$\alpha_N = \sqrt{-8E_N m_e/\hbar^2} = 2\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{N} \tag{24}$$

として、

$$\Psi_{Nlm}(r,\theta,\phi) = c_l e^{-\alpha_N r/2}(\alpha_N r)^l L_{N-l-1}^{2l+1}(\alpha_N r) Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{25}$$

となる。規格化係数を $c_l \in \boldsymbol{R}$ とした。規格化条件

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \left|\Psi_{Nlm}(r,\theta,\phi)\right|^2 = 1 \tag{26}$$

から c_l を定める。

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{c_l^2} &= \int_0^\infty r^2 dr\ e^{-\alpha_N r} (\alpha_N r)^{2l} \left\{ L_{N-l-1}^{2l+1}(\alpha_N r) \right\}^2 \\
&= \frac{1}{\alpha_N^2} \int_0^\infty dr\ \{\Phi_{N-l-1}^{2l+1}(\alpha_N r)\}^2 \\
&= \frac{1}{\alpha_N^3} \int_0^\infty dr\ \{\Phi_{N-l-1}^{2l+1}(r)\}^2 \\
&= \frac{1}{\alpha_N^3} \frac{(N-l-1+2l+1)!}{(N-l-1)!} (2(N-l-1)+2l+1+1) \\
&= \frac{1}{\alpha_N^3} \frac{(N+l)!}{(N-l-1)!} (2N)
\end{aligned}
\tag{27}
$$

より、

$$
c_l = \sqrt{\alpha_N^3 \frac{(N-l-1)!}{2N(N+l)!}} \tag{28}
$$

と定まる。

■直交性について

l, m の組が異なる波動関数同士が直交することは、Y_{lm} が直交性を持つことから容易に判断できる。l, m の組が同じでも主量子数 N が異なる（すなわちエネルギーが違う）波動関数も直交するべきであるが、これについてはハミルトニアン

のエルミート性から

$$
\begin{aligned}
0 &= \langle \Psi_{N,l,m} | H - H | \Psi_{N',l,m} \rangle \\
&= \langle H^\dagger \Psi_{N,l,m} | \Psi_{N',l,m} \rangle - \langle \Psi_{N,l,m} | H \Psi_{N',l,m} \rangle \\
&= \langle H \Psi_{N,l,m} | \Psi_{N',l,m} \rangle - \langle \Psi_{N,l,m} | H \Psi_{N',l,m} \rangle \\
&= (E_N - E_{N'}) \langle \Psi_{N,l,m} | \Psi_{N',l,m} \rangle
\end{aligned}
$$

となるので明らかである。（$N \neq N'$ として、$E_N - E_{N'} \neq 0$ を用いる。）一方、直接的に計算から示すことはやや難しい。