６．水素原子

６．１　水素原子のシュレーディンガー方程式

クーロンポテンシャルは

$$\boldsymbol{V}\,(\boldsymbol{r}) = -\frac{\boldsymbol{e}^2}{4\pi\varepsilon_0\boldsymbol{r}} \tag{6.1}$$

であり、ハミルトニヤンは

$$\hat{\boldsymbol{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\,\boldsymbol{m}_e}\nabla^2 - \frac{\boldsymbol{e}^2}{4\pi\varepsilon_0\boldsymbol{r}} \tag{6.2}$$

である。∇^2 は先に求めたように

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{6.3}$$

であるから、シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\,m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \tag{6.4}$$

である。両辺に $2\,m_e r^2$ を掛け整理する。

$$-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - \hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right] - 2\,m_e r^2\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right]\psi = 0 \tag{6.5}$$

これを変数分離法を使って解く。

$$\psi = \psi\,(r,\theta,\phi) = R\,(r)\,Y\,(\theta,\phi) \tag{6.6}$$

と置いて、(6.6) 式を (6.5) 式に代入して (6.6) 式で割ると

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + 2\,m_e r^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)R(r)\right] - \frac{\hbar^2}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right] = 0 \tag{6.7}$$

一行目の項を $-\hbar^2\beta$ と置き、２行目の項を $\hbar^2\beta$ と置いてまず $Y(\theta,\phi)$ を求める。２行目の項に $Y(\theta,\phi)\sin^2\theta$ を掛けると次の微分方程式が得られる。

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2} + (\beta\sin^2\theta)\,Y(\theta,\phi) = 0 \tag{6.10}$$

６．２　球面調和関数

(6.10) 式は θ と ϕ だけの関数だからこれもまた変数分離が適応できる。

$$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi) \tag{6.11}$$

と置いて、(6.11) 式を (6.10) 式に代入して (6.11) 式で割ると

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \beta\sin^2\theta + \frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} = 0 \tag{6.12}$$

が得られる。θ と ϕ が独立であるから次の２式を得る。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=m^2 \tag{6.13}$$

$$\frac{1}{\Phi}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}=-m^2 \tag{6.14}$$

まず Φ の方から解くと

$\Phi(\phi)=A_m\,e^{im\phi}$ および $\Phi(\phi)=A_{-m}\,e^{-im\phi}$ (6.15)

が得られる。$\Phi(\phi)$ が ϕ についての１価の関数でなければならないので

$$\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi) \tag{6.16}$$

である。(6.15) 式を (6.16) 式に代入すると

$$A_m\,e^{im(\phi+2\pi)}=A_m\,e^{im\phi}\,e^{im2\pi}=A_m\,e^{im\phi} \tag{6.17}$$

$$A_{-m}\,e^{-im(\phi+2\pi)}=A_{-m}\,e^{-im\phi}\,e^{-im2\pi}=A_{-m}\,e^{-im\phi} \tag{6.18}$$

が得られる。これらから次の関係が得られ

$$e^{\pm i2\pi m}=1=\cos(2\pi m)\pm i\sin(2\pi m) \tag{6.19}$$

$m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots$ 　であればよいことが分かる。両式をまとめて

$$\Phi_m(\phi)=Ae^{im\phi}\quad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots \tag{6.20}$$

が得られた。規格化を行うと

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m\,d\phi=|A|^2\int_0^{2\pi}e^{-im\phi}\,e^{im\phi}d\phi=|A|^2 2\pi=1$$

より $A=1/\sqrt{2\pi}$ となる。解は

$$\Phi_m(\phi)=e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}\quad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots \tag{6.21}$$

と得られた。

$\Theta(\theta)$ について解くために変数の置き換えをする。

$\Theta(\theta)=P(x)$ と置き、パラメータを $\cos\theta=x$ と置くこの両辺を微分して

$\dfrac{d}{d\theta}\cos\theta=-\sin\theta=\dfrac{dx}{d\theta}$, これより $\dfrac{dx}{d\theta}=-\sin\theta$ であるから

$\dfrac{d}{d\theta}=\dfrac{d}{dx}\,\dfrac{dx}{d\theta}=-\sin\theta\,\dfrac{d}{dx}$ が得られるこれらを用いて (6.13) 式を書き換えると

$$\frac{\sin\theta}{P(x)}(-\sin\theta)\,\frac{d}{dx}\left\{\sin\theta\,(-\sin\theta)\,\frac{dP(x)}{dx}\right\}+\beta\sin^2\theta-m^2=0$$

となる。これに $P(x)/\sin^2\theta$ を掛け、 $\sin^2\theta=1-x^2$ の関係を使うと

$$\frac{d}{dx}\left\{(1-x^2)\,\frac{dP(x)}{dx}\right\}+\beta\,P(x)-\frac{m^2}{1-x^2}\,P(x)=0 \tag{1}$$

が得られる。第１項の微分を書き換えると

$$(1-x^2)\,\frac{d^2P(x)}{dx^2}-2x\,\frac{dP(x)}{dx}+\left(\beta-\frac{m^2}{1-x^2}\right)P(x)=0 \tag{6.22}$$

が得られる。この式はルジャンドル方程式と言われる。解が有限であるためには $\beta = l(l+1)$ であることが必要である。(6.22) 式は

$$(1-x^2)\frac{d^2P(x)}{dx^2} - 2x\frac{dP(x)}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P(x) = 0 \qquad (6.23)$$

と書ける。ここで $l = 0, 1, 2, \cdots$ であり、$|m| \leq l$ でなければならない。
$m = 0$ の時 (6.23) 式の解はルジャンドル多項式と言われ $P_l(x)$ と書く。
ルジャンドル多項式は次のロドリゲスの公式から求まる。

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \qquad (2)$$

多項式の最初のいくつかを求めてみる。

$$l = 0 \quad P_0(x) = \frac{1}{2^0 0!}\frac{d^0}{dx^0}(x^2-1)^0 = 1$$

$$l = 1 \quad P_1(x) = \frac{1}{2^1 1!}\frac{d}{dx}(x^2-1) = x$$

$$l = 2 \quad P_2(x) = \frac{1}{2^2 2!}\frac{d^2}{dx^2}(x^2-1)^2 = \frac{1}{8}\frac{d}{dx}4x(x^2-1) = \frac{1}{2}(3x^2-1)$$

$P_l(x)$ には次に示す循環式（漸化式）がある。

$$(l+1)P_{l+1}(x) - (2l+1)x P_l(x) + l P_{l-1}(x) = 0 \qquad (3)$$

$P_l(x)$ の最初の２項が分かれば後は容易に計算でき、順次求められる。

$P_l(x)$ の最高次は x^l である。$(x^2-1)^l$ を２項展開して

$$(x^2-1)^l = x^{2l} - l\,x^{2l-2} + \frac{l(l-1)}{2}x^{2l-4} - + \cdots$$

この第１項の l 回微分は

$$2l(2l-1)(2l-2)(2l-3)\cdots(l+1)$$

これに $l!$ を掛けて $l!$ で割る、分子を偶数の組と奇数の組に分けると

$$= 2l(2l-2)(2l-4)\cdots 2\,(2l-1)(2l-3)\cdots 3\cdot 1 / l!$$

$$= 2^l\{l(l-1)(l-2)\cdots 1\}(2l-1)(2l-3)\cdots 3\cdot 1 / l!$$

$$= 2^l l!(2l-1)(2l-3)\cdots 3\cdot 1 / l!$$

とまとめられる。
第２項も同様にしてまとめる。

$$l(2l-2)(2l-3)\cdots(l-1) \quad \times\frac{(l-2)!}{(l-2)!}$$

これらを用いるとルジャンドル多項式は次のように書ける。

$$P_l(x) = \frac{(2l-1)(2l-3)\cdots 3\cdot 1}{l!}\left[x^l - \frac{l(l-1)}{2(2l-1)}x^{l-2} + - \cdots\right] \qquad (4)$$

ルジャンドル多項式の直交性

(1) 式に $P_l(x)$ および $P_n(x)$ を代入し、

$$\frac{d}{dx}\{(1-x^2)\frac{dP_l(x)}{dx}\}+l(l+1)P_l(x)=0 \qquad \times P_n(x)$$
$$\frac{d}{dx}\{(1-x^2)\frac{dP_n(x)}{dx}\}+n(n+1)P_n(x)=0 \qquad \times P_l(x)$$

両辺に $P_n(x)$ および $P_l(x)$ を掛けて引くと

$$P_n(x)\frac{d}{dx}\{(1-x^2)\frac{dP_l(x)}{dx}\}-P_l(x)\{\frac{d}{dx}\{(1-x^2)\frac{dP_n(x)}{dx}\}$$
$$+\{l(l+1)-n(n+1)\}P_l(x)P_n(x)=0 \tag{5}$$

が得られる。この式の左辺は-１～１まで積分を行うと

$$\left[P_n(x)(1-x^2)\frac{dP_l(x)}{dx}-P_l(x)(1-x^2)\frac{dP_n(x)}{dx}\right]_{-1}^{1}$$
$$-\int_{-1}^{1}\{\frac{dP_n(x)}{dx}(1-x^2)\frac{dP_l(x)}{dx}-\frac{dP_l(x)}{dx}(1-x^2)\frac{dP_n(x)}{dx}\}dx$$

となり、１行目は $(1-x^2)$ を含むのでゼロとなり２行目は同じ多項式の積なので {} の中がゼロとなりで結果として積分値はゼロとなるから

$$\{l(l+1)-n(n+1)\}\int_{-1}^{1}P_l(x)P_n(x)dx=0$$

$l\neq n$ の時には

$$\int_{-1}^{1}P_l(x)P_n(x)dx=0 \qquad l\neq n \tag{6.24}$$

とならねばいけない。次に規格化を試みる。

$$\int_{-1}^{1}[P_l(x)]^2dx=\frac{1}{(2^l l!)^2}\int_{-1}^{1}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l dx$$

定数を A と置いて部分積分を行うと

$$=A\{[\frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}}(x^2-1)^l\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l]_{-1}^{1}$$
$$-\int_{-1}^{1}\frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}}(x^2-1)^l\frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}}(x^2-1)^l dx\}$$

１行目の式の左側の項は微分後 (x^2-1) を含むのでゼロとなり、２行目の項を部分積分を繰り返すと

$$=A(-1)^l\int_{-1}^{1}(x^2-1)^l\frac{d^{2l}}{dx^{2l}}(x^2-1)^l dx$$

となる。この右側の項の最大項は前に示したように x^{2l} であるから $2l$ 回微分して

$$= \frac{(-1)^l (2l)!}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{1} (x^2 - 1)^l dx$$

$$= \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^{1} (1-x)^l (1+x)^l dx$$

部分積分を行うと

$$= \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \{ [(1-x)^l \frac{(1+x)^{l+1}}{l+1}]_{-1}^{1} + \int_{-1}^{1} l (1-x)^{l-1} \frac{(1+x)^{l+1}}{l+1} dx \}$$

最初の項の積分はゼロとなる。部分積分を繰り返し行うと

$$= \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \frac{l(l-1) \cdots 1}{(l+1)(l+2) \cdots 2l} \int_{-1}^{1} (1+x)^{2l} dx$$

$$= \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \frac{l(l-1) \cdots 1}{(l+1)(l+2) \cdots 2l} [\frac{(1+x)^{2l+1}}{2l+1}]_{-1}^{1} \quad \times \frac{l!}{l!}$$

$$= \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \frac{l!\,l!}{(2l)!} \frac{2^{2l+1}}{2l+1} = \frac{2}{2l+1}$$

となる。書き改めると

$$\int_{-1}^{1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \tag{6.25}$$