

## 水素様原子

シュレーディンガー方程式の実用的な適用例として、水素様原子を考えよう。これは中心に原子核があり、その周りをたった一つの電子が回っているような、水素原子 H やヘリウムイオン  $\text{He}^+$  などである。筆者は以前間違えたのであるが、一般に電子が二つ以上存在する原子やイオンでは電子同士の相互作用によるポテンシャルの影響を無視することが出来ないため、以後の議論は適用できない。いま、原子核は電子よりずっと質量が大きいため、ここでは重心が原子の中心一点に集まっているものと仮定することにしよう。原子核の電荷を  $+Z$  とすると定常状態のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} u = Eu$$

となる。さて、ここでポテンシャルは中心からの距離  $r$  だけで決まるから、デカルト座標より球座標表示のほうが解きやすいだろう。

$$\nabla^2 u = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}$$

だから、解くべき式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} u = Eu$$

となる。この式の右辺を左辺に移項して、 $-\frac{\hbar^2}{2m}$  で割ってやると、

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} u + Eu \right) = 0$$

を得る。ここで、 $u(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$  と変数分離すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial RY}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial RY}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 RY}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} RY + ERY \right) &= 0 \\ \therefore \frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} RY + ERY \right) &= 0 \end{aligned}$$

となるので、 $\frac{r^2}{RY}$  をかけてやると、

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) = 0$$

となる。これは  $Y$  を含む項を右辺に移項すると、

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) = - \left[ \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]$$

となるが、この等式が常に成り立つためには両辺が一定でなければならないから、ある定数  $\lambda$  によって

$$\begin{cases} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) = \lambda \\ \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -\lambda \end{cases}$$

が成り立っていることになる。これを整理して、

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \lambda \right] R = 0 \\ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y \sin^2 \theta = 0 \end{cases}$$

が得られる。ここでさらに、 $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  と置くと、

$$\begin{aligned} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta\Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \Theta\Phi}{\partial \varphi^2} + \lambda \sin^2 \theta \Theta\Phi &= 0 \\ \therefore \Phi \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \Theta \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \lambda \sin^2 \theta \Theta\Phi &= 0 \end{aligned}$$

となるから、両辺を  $\Theta\Phi$  で割って、

$$\frac{1}{\Theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \lambda \sin^2\theta = 0$$

$$\therefore \frac{1}{\Theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = - \left( \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right)$$

よって、先ほどと同様に、

$$\begin{cases} \frac{1}{\Theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda \sin^2\theta = \nu \\ \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\nu \end{cases}$$

なる定数  $\nu$  が存在する。以上を整理してまとめると、

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \lambda \right] R = 0 \\ \sin\theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2\theta - \nu)\Theta = 0 \\ \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \nu\Phi = 0 \end{cases}$$

が解くべき式となる。

#### $\varphi$ 方向の解

この内、

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \nu\Phi = 0$$

は、

$$\left( \frac{d}{d\varphi} - i\sqrt{\nu} \right) \left( \frac{d}{d\varphi} + i\sqrt{\nu} \right) \Phi = 0$$

より、任意定数  $A, B$  によって、

$$\Phi(\varphi) = Ae^{i\sqrt{\nu}\varphi} + Be^{-i\sqrt{\nu}\varphi}$$

と表される。今  $\varphi$  は角度だから、波動関数が滑らかに繋がっていることより、

$$\Phi(0) = \Phi(2\pi), \quad \Phi'(0) = \Phi'(2\pi)$$

を境界条件として必要とする。すると、

$$A + B = \Phi(0) = \Phi(2\pi) = Ae^{2\pi\sqrt{\nu}i} + Be^{-2\pi\sqrt{\nu}i} \quad (1)$$

$$i\sqrt{\nu}(A - B) = \Phi'(0) = \Phi'(2\pi) = i\sqrt{\nu}(Ae^{2\pi\sqrt{\nu}i} - Be^{-2\pi\sqrt{\nu}i}) \quad (2)$$

だから、(1) + (2)/ $i\sqrt{\nu}$  より、

$$2A = 2Ae^{2\pi\sqrt{\nu}i}$$

$$\therefore e^{2\pi\sqrt{\nu}i} = 1$$

が成り立つ。これより、 $\sqrt{\nu} \in Z$  なので、 $m = \sqrt{\nu}$  とすると<sup>1</sup>、解は、

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$$

となる。これはつまり  $\Phi$  方向の波動関数は、 $e^{im\varphi}$  と  $e^{-im\varphi}$  の二つの波動関数の重ね合わせとなっている。また、 $\sqrt{\nu} = -m$  のときは、

$$\Phi(\varphi) = Ae^{-im\varphi} + Be^{im\varphi}$$

<sup>1</sup>この  $m$  は磁気量子数と呼ばれるもので、当然電子の質量を表す  $m$  とは異なる。ここでは慣例に従ってこの磁気量子数も  $m$  と置いた。

となり、 $A$ の項と $B$ の項は進行波にも後退波にもなれる。よって、それぞれ $m$ の値で区別できるので、この独立した成分を $\varphi$ 方向の波動関数の成分として考えて、

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} \quad (m \in Z)$$

の形になる。この関数は規格化されていないので規格化が必要である。ここで一般に3次元波動関数に対してボルの確率解釈により、

$$\iiint_{-\infty < x, y, z < \infty} \Psi^*(t, x, y, z)\Psi(t, x, y, z) dx dy dz = 1$$

が成り立つべきである。今回のように定常状態の波動関数を球座標で表し変数分離すると、

$$\begin{aligned} \iiint_{-\infty < x, y, z < \infty} \Psi^*\Psi dx dy dz &= \iiint_{\substack{0 \leq r < \infty \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi}} R^*(r)\Theta^*(\theta)\Phi^*(\varphi)R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^\infty R^*(r)R(r)r^2 dr \int_0^\pi \Theta^*(\theta)\Theta(\theta) \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi)\Phi(\varphi) d\varphi \end{aligned}$$

と表されるから、結局、

$$\begin{cases} \int_0^\infty R^*(r)R(r)r^2 dr = 1, \\ \int_0^\pi \Theta^*(\theta)\Theta(\theta) \sin\theta d\theta = 1, \\ \int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi)\Phi(\varphi) d\varphi = 1, \end{cases}$$

が全て満たされれば良いことが分かる。そこでいま、

$$1 = \int_0^{2\pi} A^* e^{-im\varphi} \cdot A e^{im\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} A^* A d\varphi = 2\pi |A|^2 \therefore A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (\because A \text{ は正実数でよいから})$$

となるので、結局規格化された $\varphi$ 方向の波動関数は、

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m \in Z) \quad (3)$$

となる。

### $\theta$ 方向の解

$\varphi$ 方向の解で求めたように、 $\nu = m^2$ となっているから、

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2\theta - m^2)\Theta = 0 \quad (4)$$

が解くべき式となる。この式において $z = \cos\theta$ と変数変換をすると、

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta} \frac{d}{dz} = -\sin\theta \frac{d}{dz}$$

だから、(3)式は、

$$-\sin^2\theta \frac{d}{dz} \left( -\sin^2\theta \frac{d\Theta}{dz} \right) + (\lambda \sin^2\theta - m^2)\Theta = 0$$

ここで、 $\sin^2\theta = 1 - z^2$ だから、

$$-(1 - z^2) \frac{d}{dz} \left[ -(1 - z^2) \frac{d\Theta}{dz} \right] + [\lambda(1 - z^2) - m^2]\Theta = 0$$

より,

$$(1-z^2)^2 \frac{d^2\Theta}{dz^2} - 2z(1-z^2) \frac{d\Theta}{dz} + [\lambda(1-z^2) - m^2]\Theta = 0$$

つまり,  $\lambda \equiv \ell(\ell+1)$  と置くと,

$$(1-z^2) \frac{d^2\Theta}{dz^2} - 2z \frac{d\Theta}{dz} + \left[ \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] \Theta = 0 \quad (5)$$

が得られる. この式はルジャンドル陪方程式と呼ばれるが, この式はもはや任意の  $\ell$ , 従って任意の  $\lambda = \ell(\ell+1)$  では解を持たず,  $\ell$  が非負整数の場合にしか  $[-1, 1]$  で収束する解を持たない. ここでそのような解は一般に, 次の  $P_\ell^m(z)$  で表されることが知られている:

$$P_\ell^m(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{\ell+m}}{dz^{\ell+m}} (z^2-1)^\ell \quad (6)$$

$P_\ell^m(z)$  はルジャンドル陪関数と呼ばれ, 定義より  $|m| \leq \ell$  が必要である. またこの関数は, 次のような顕著な性質を持つ:

$$\int_{-1}^1 P_\ell^m(z) P_{\ell'}^m(z) dz = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell\ell'} \quad (7)$$

ここで,  $\Theta(\theta)$  の形を決定するため規格化定数を求めると,

$$\int_0^\pi P_\ell^m(\cos\theta) P_{\ell'}^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \int_1^{-1} P_\ell^m(z) P_{\ell'}^m(z) (-dz) = \int_{-1}^1 P_\ell^m(z) P_{\ell'}^m(z) dz = \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \delta_{\ell\ell'} \quad (8)$$

つまり  $\ell' = \ell$  のときこの積分が,

$$\frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}$$

となることから,  $m \geq 0$  のとき,  $\Theta(\theta)$  として,

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos\theta)$$

ととれば規格化されることが分かる. また, (7) の積分より,  $\theta$  方向の解は, 同じ  $m$  の値のとき, (7) 式の意味でお互いに直交することも分かる<sup>2</sup>. ここで (4) 式において  $m$  の正負が変わっても方程式の形は一緒であるから, 特に  $m < 0$  のときは,

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \quad (9)$$

が解となる. この解は  $m \geq 0$  の場合も同じ形だから, 任意の  $m$  に対して, (9) 式が解となる.

さてここで, (9) 式を解としてもよいのであるが, 規格化定数は絶対値が 1 になりさえすれば何でも良い. 例えば,

$$\Theta(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \quad (10)$$

としてもよい. この因子を付けることにより,  $m$  の違う場合に比較するのに便利である. この因子をコンドン・ショートレイ因子と呼ぶ. 以上により,  $\theta$  方向と  $\varphi$  方向の解をまとめると, 規格化定数も含めて,

$$\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

と表せることが分かった. ここでこの式の右辺は球面調和関数  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  と呼ばれる関数になっている. 結局,

$$\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = Y_\ell^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

となり, 波動関数の角度成分は球面調和関数で表されることになる.

<sup>2</sup>ルジャンドル陪関数についての詳細は拙著:「ルジャンドル方程式の解について」をご覧ください.

## $r$ 方向の解

動径方向の解は、 $\lambda = \ell(\ell + 1)$  と表されることより、

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \ell(\ell + 1) \right] R = 0 \quad (11)$$

を解くことによって得られる。まず、この式を解くために式に現れる二重の微分を外すと、

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \ell(\ell + 1) \right] R = 0 \quad (12)$$

この式の両辺を  $r^2$  で割ってやると、

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (13)$$

この式の括弧をばらすと、

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} R + \frac{2mE}{\hbar^2} R - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} R = 0$$

となるが、ここで  $r \rightarrow \infty$  とすると、

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} R = 0 \quad (14)$$

に近づくことになる。ここで、元のシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} u = Eu$$

だから、束縛状態の水素様原子のエネルギーは明らかに  $E$  は負である。そこで、(14) 式は、

$$\left( \frac{d}{dr} + \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \right) \left( \frac{d}{dr} - \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \right) R = 0$$

と表されるので、この微分方程式の一般解は、

$$R(r) = C_1 e^{+\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r} + C_2 e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$$

と表されるが、今波動関数は  $r \rightarrow \infty$  で収束していなければならないので、解は、

$$R(r) = C e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$$

の形に限られることになる。ここで勿論この解は、(11) の解でなく、(14) の解だから、あくまでも  $r \rightarrow \infty$  で、

$$R(r) \simeq C e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} r}$$

となることに過ぎない。

次に、解の形を特定するために、 $r \rightarrow 0$  の解を求めよう。(12) 式は、

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} - \ell(\ell + 1)R + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + E \right) R = 0$$

と展開できるが、最後の項は実は  $r \rightarrow 0$  のとき無視できる項である。従って、 $r \rightarrow 0$  の時の解の挙動を調べるには、

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} - \ell(\ell + 1)R = 0 \quad (15)$$

を解けばよい。この式は、もし  $r^\alpha$  の形をしているとき、3つの項が全て同じ次数である  $r^\alpha$  になるので、最後の項の引き算によって0になりそうである。そこでこれを代入してみると、

$$\alpha(\alpha - 1)r^\alpha + 2r^\alpha - \ell(\ell + 1)r^\alpha = \alpha(\alpha + 1)r^\alpha - \ell(\ell + 1)r^\alpha = 0 \quad (16)$$

より、 $\alpha = \ell$  であればよいことが分かる。

これより  $r \rightarrow 0$  のとき, (11) 式の解は定数倍を除き,  $r^\ell$  に近づき,  $r \rightarrow \infty$  のとき  $e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r}$  に近づくことが分かった. ここで  $r \rightarrow 0$  のとき,  $e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r} \rightarrow 1$  であり,  $r \rightarrow \infty$  のとき,  $O(r^\ell e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r}) = O(e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r})$  だから, (11) 式の一般解として,

$$R(r) = r^\ell e^{-\frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}r} L(r) \quad (17)$$

と取れそうである. そこで, (17) 式を (13) 式に代入することによって解が得られるか確かめてみよう.

まず, 計算を簡単にするために,

$$\varepsilon \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, \quad (18)$$

$$a_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}, \quad (19)$$

と置こう. (18) は, エネルギーに関する量だから  $\varepsilon$  と置いたが, 当然この  $\varepsilon$  は, 真空の誘電率  $\varepsilon_0$  とは何の関係もない量である. また, (19) はボーア半径と呼ばれ, 水素原子の核が動かないとしたときの基底状態の前期量子論による半径である. このとき,

$$\frac{dR}{dr} = r^\ell e^{-\varepsilon r} \frac{dL}{dr} + (\ell r^{\ell-1} - \varepsilon r^\ell) e^{-\varepsilon r} L, \quad (20)$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} = r^\ell e^{-\varepsilon r} \frac{d^2L}{dr^2} + 2(\ell r^{\ell-1} - \varepsilon r^\ell) e^{-\varepsilon r} \frac{dL}{dr} + [\varepsilon^2 r^\ell - 2\varepsilon\ell r^{\ell-1} + \ell(\ell-1)r^{\ell-2}] e^{-\varepsilon r} L \quad (21)$$

だから, これを (13) 式に代入すると,

$$\begin{aligned} r^\ell e^{-\varepsilon r} \frac{d^2L}{dr^2} + 2[(\ell+1)r^{\ell-1} - \varepsilon r^\ell] e^{-\varepsilon r} \frac{dL}{dr} + \left[ \cancel{\varepsilon^2 r^\ell} - 2\varepsilon(\ell+1)r^{\ell-1} + \cancel{\ell(\ell+1)r^{\ell-2}} \right] e^{-\varepsilon r} L \\ + \left[ \frac{2me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2} \frac{Z}{r} - \cancel{\varepsilon^2} - \cancel{\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}} \right] r^\ell e^{-\varepsilon r} L = 0 \end{aligned}$$

よって,

$$r^\ell e^{-\varepsilon r} \frac{d^2L}{dr^2} + 2[(\ell+1)r^{\ell-1} - \varepsilon r^\ell] e^{-\varepsilon r} \frac{dL}{dr} + \left[ \frac{2Z}{a_0} r^{\ell-1} - 2\varepsilon(\ell+1)r^{\ell-1} \right] e^{-\varepsilon r} L = 0$$

となるので, 全体を  $r^{\ell-1}e^{-\varepsilon r}$  で割ってやると,

$$r \frac{d^2L}{dr^2} + 2[(\ell+1) - \varepsilon r] \frac{dL}{dr} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2\varepsilon(\ell+1) \right] L = 0 \quad (22)$$

となる. ここで次の数学的事実が重要である:

次の微分方程式をラゲール陪微分方程式と呼ぶ:

$$x \frac{d^2y}{dx^2} + (k+1-x) \frac{dy}{dx} + (N-k)y = 0 \quad (23)$$

また, この解は,

$$L_N^k(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d^k}{dx^k} \left[ e^x \frac{d^N}{dx^N} (x^N e^{-x}) \right] \quad (24)$$

と表され, ラゲール陪多項式と呼ばれる.

この事実を知っていれば, 変数変換により (22) 式をラゲール陪微分方程式 (23) に帰着できれば解くことが出来ることが分かる. (22) 式において,

$$\rho \equiv 2\varepsilon r \quad (25)$$

と置くと,

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = 2\varepsilon \frac{d}{d\rho}, \quad (26)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} \left( \frac{d}{dr} \right) = 4\varepsilon^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \quad (27)$$

だから, (22) 式は,

$$4\varepsilon^2 r \frac{d^2 L}{d\rho^2} + 2\varepsilon [2(\ell+1) - 2\varepsilon r] \frac{dL}{d\rho} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2\varepsilon(\ell+1) \right] L = 0 \quad (28)$$

となるので、全体を  $2\varepsilon$  で割ってやると、

$$2\varepsilon r \frac{d^2 L}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - 2\varepsilon r] \frac{dL}{d\rho} + \left[ \frac{Z}{a_0\varepsilon} - (\ell+1) \right] L = 0 \quad (29)$$

$\rho = 2\varepsilon r$  だったから、

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + \left[ \frac{Z}{a_0\varepsilon} - (\ell+1) \right] L = 0 \quad (30)$$

この (30) 式は、

$$k+1 = 2(\ell+1), \quad \therefore k = 2\ell+1, \quad (31)$$

$$N - k = \frac{Z}{a_0\varepsilon} - (\ell+1), \quad \therefore N = \frac{Z}{a_0\varepsilon} + \ell \quad (32)$$

を満たすとき、明らかに (23) 式と一致する。逆にこの条件を満たすときにしか、波動関数としての解を持ち得ない。これより、動径方向  $r$  の波動関数は、ラゲール陪多項式  $L_N^k(\rho)$  を用いて、

$$R(r) = Cr^\ell e^{-\varepsilon r} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r) \quad (33)$$

と表されることが分かった。但し、 $n = \frac{Z}{a_0\varepsilon}$  とした。この条件下で  $R(r)$  の規格化定数を求めてみよう。まず、動径方向の規格化は次の積分で表されるのであった：

$$\int_0^\infty R^*(r)R(r)r^2 dr = \int_0^\infty (Cr^\ell e^{-\varepsilon r} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r))^2 r^2 dr = C^2 \int_0^\infty r^{2\ell+2} e^{-2\varepsilon r} (L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r))^2 dr = 1 \quad (34)$$

この式において  $r$  の積分を  $\rho \equiv 2\varepsilon r$  の積分に変数変換すると、

$$\int_0^\infty r^{2\ell+2} e^{-2\varepsilon r} (L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r))^2 dr = \int_0^\infty \left(\frac{\rho}{2\varepsilon}\right)^{2\ell+2} e^{-\rho} (L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho))^2 \frac{1}{2\varepsilon} d\rho \quad (35)$$

$$= \left(\frac{1}{2\varepsilon}\right)^{2\ell+3} \int_0^\infty \rho^{2\ell+2} e^{-\rho} (L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho))^2 d\rho \quad (36)$$

ここで、ラゲール陪多項式に関する次の事実を用いる<sup>3</sup>：

$$\left(1 - \frac{k}{N+1}\right) L_{N+1}^k(x) + (x+k-2N-1)L_N^k(x) + N^2 L_{N-1}^k(x) = 0 \quad (37)$$

$$\int_0^\infty L_M^k(x) L_N^k(x) x^k e^{-x} dx = \frac{(N!)^3}{(N-k)!} \delta_{MN} \quad (38)$$

(36) 式の積分を見ると (38) 式と  $\rho$  の次数が一つ大きいことを除けば全く同じ形をしている。そこで (37) 式を、

$$xL_N^k(x) = \left(\frac{k}{N+1} - 1\right) L_{N+1}^k(x) + (2N-k+1)L_N^k(x) - N^2 L_{N-1}^k(x) \quad (39)$$

のように変形し、これを用いて次のように変形する：

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \rho^{k+1} e^{-\rho} (L_N^k(\rho))^2 d\rho &= \int_0^\infty (\rho L_N^k(\rho)) L_N^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho \\ &= \int_0^\infty \left[ \left(\frac{k}{N+1} - 1\right) L_{N+1}^k(\rho) + (2N-k+1)L_N^k(\rho) - N^2 L_{N-1}^k(\rho) \right] L_N^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho \\ &= \left(\frac{k}{N+1} - 1\right) \int_0^\infty L_{N+1}^k(\rho) L_N^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho \\ &\quad + (2N-k+1) \int_0^\infty L_N^k(\rho) L_N^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho \\ &\quad - N^2 \int_0^\infty L_{N-1}^k(\rho) L_N^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho \end{aligned}$$

この式において、直交性 (38) を用いると、最初と最後の項はどちらも消えてしまう。従って、

<sup>3</sup>詳しくは拙著：「Laguerre の微分方程式の解について」をご覧ください

$$\int_0^\infty \rho^{k+1} e^{-\rho} (L_N^k(\rho))^2 d\rho = (2N - k + 1) \int_0^\infty L_N^k(\rho) L_N^k(\rho) \rho^k e^{-\rho} d\rho = (2N - k + 1) \frac{(N!)^3}{(N - k)!}$$

よってこれより,

$$\int_0^\infty r^{2\ell+2} e^{-2\varepsilon r} (L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r))^2 dr = \left(\frac{1}{2\varepsilon}\right)^{2\ell+3} \int_0^\infty \rho^{2\ell+2} e^{-\rho} (L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho))^2 d\rho \quad (40)$$

$$= \left(\frac{1}{2\varepsilon}\right)^{2\ell+3} \times (2(n+\ell) - 2\ell - 1 + 1) \frac{[(n+\ell)!]^3}{(n+\ell - 2\ell - 1)!} \quad (41)$$

$$= \left(\frac{1}{2\varepsilon}\right)^{2\ell+3} \times \frac{2n[(n+\ell)!]^3}{(n-\ell-1)!} \quad (42)$$

だから,

$$C^2 \left(\frac{1}{2\varepsilon}\right)^{2\ell+3} \times \frac{2n[(n+\ell)!]^3}{(n-\ell-1)!} = 1 \quad (43)$$

より,

$$C = \sqrt{(2\varepsilon)^{2\ell+3} \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} = \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} (2\varepsilon)^3 (2\varepsilon)^\ell} \quad (44)$$

となるから, これを (33) に代入して,

$$R(r) = \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} (2\varepsilon)^3 (2\varepsilon)^\ell r^\ell e^{-\varepsilon r} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r)} = \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} (2\varepsilon)^3 (2\varepsilon r)^\ell e^{-\varepsilon r} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\varepsilon r)} \quad (45)$$

を得るが, ここで用いた  $\varepsilon$  は一般的な記法では無いので, ボーア半径  $a_0$  に対して,  $n = \frac{1}{a_0\varepsilon}$ , 即ち  $\varepsilon = \frac{Z}{na_0}$  で置き換えてやると,

$$R(r) = -\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^\ell \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)} \quad (46)$$

が得られる. ここで負号を付けても付けなくても  $R^*R = |R|^2$  よりどちらも正規化された解となっているが, グラフを描けば分かるとおりの負号を付けることにより充分小さい  $r$  について  $R(r)$  が正であるように出来るため通常はこの負号をつけたものを解として用いる. この辺の事情は方位角成分の計算のところで現れたコンドン・ショートレイ因子の場合と全く同じであると筆者は認識している. なお,  $a_0$  はボーア半径,

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (47)$$

$L_N^k(x)$  はラゲール陪多項式,

$$L_N^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} \left[ e^x \frac{d^N}{dx^N} (x^N e^{-x}) \right] \quad (48)$$

であった.



## 解をまとめる

以上で全ての成分の解が求まったので、まとめて記そう:

$$R(r) = -\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^\ell \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \quad (49)$$

$$\Theta(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \quad (50)$$

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m \in Z) \quad (51)$$

ここで、角度成分はまとめて、球面調和関数、

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (52)$$

で表されるのであった。なお、 $P_\ell^m(z)$  はルジャンドル陪関数、 $L_N^k(x)$  はラゲール陪多項式と呼び、

$$P_\ell^m(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{\ell+m}}{dz^{\ell+m}} (z^2-1)^\ell \quad (53)$$

$$L_N^k(x) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d^k}{dx^k} \left[ e^x \frac{d^N}{dx^N} (x^N e^{-x}) \right] \quad (54)$$

によって定義されるのであった。この定義により、波動関数が意味を持つ (= 零関数にならない) 条件は、 $n, \ell, m$  が整数で、

$$n + \ell \geq 2\ell + 1, \quad \therefore n \geq \ell + 1, \quad (55)$$

$$2\ell \geq \ell + |m|, \quad \therefore \ell \geq |m|, \quad (56)$$

となるときに限ることが分かる。また、

$$n = \frac{Z}{a_0 \varepsilon}, \quad (57)$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{-2mE}{\hbar^2}}, \quad (58)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad (59)$$

だったから、

$$E_n = E = -\frac{m}{2n^2 \hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 = \left[-\frac{m}{2 \cdot 1^2 \hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad (60)$$

と表される。ここで  $m$  は電子の質量であって磁気量子数ではないから、エネルギーは主量子数  $n$  だけで決まる。なお、電子が半径  $r$  の位置に存在するときのポテンシャルが、

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z}{r} \quad (61)$$

であるから、(60) 式の括弧の中身は電子のポテンシャルに関係する量になっている。