変数分離法による水素類似原子の微分方程式の解法

(2.1)式の水素原子（Z=1）の極座標表示のシュレディンガー方程式

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})\psi=0 \tag{a.1}$$

を解く手順をやや詳しく解説しよう。典型的な解法の一つである変数分離法とは、解の形が変数毎の関数の積であると仮定して 3 つの変数$(r,\ \theta,\ \phi)$ を分離して3つの微分方程式に還元して解く手法である。具体的に見ていこう。

まず、変数を動径部分と角度部分に分けて考え、解が動径方向 $R(r)$と角度方向 $Y(\theta,\phi)$ の関数の積で表されるとする。

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \tag{a.2}$$

この式を(a.1)に代入して整理すると、

$$\frac{1}{R(r)}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2mr^2}{h^2}(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r})R(r)\right] \tag{a.3}$$
$$=\frac{-1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2Y}{\partial\phi^2}\right]$$

が得られ、左辺は r のみの式、右辺もまた(θ,ϕ) のみの式となる。(r,θ,ϕ) は独立な変数であるから、(a.3)が任意の(r,θ,ϕ) に対して成立するためには、右辺と左辺が等しい定数となる必要がある。この定数をβと置くと、角度部分は

$$\frac{-1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2Y}{\partial\phi^2}\right]=\beta \tag{a.4}$$

となり、書き換えると微分方程式

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2Y}{\partial\phi^2}+(\beta\sin^2\theta)Y=0 \tag{a.5}$$

を得る。ここでさらに

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{a.6}$$

とおき、上式に代入して$\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ で割ると、

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\beta\sin^2\theta+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=0 \tag{a.7}$$

が得られる。$(\theta,\ \phi)$ は独立変数であるから、上と同じ様にして、定数を含む 2 つの式に還元される。定数を m^2 と置くと、

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=m^2 \tag{a.8}$$

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2 \tag{a.9}$$

である。ϕに関する微分方程式は、項目 1 の「微分方程式」で

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + k^2 f = 0$$

の一般解が $f(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$ となることを示してあるので、$m^2=k^2$ と置きかえると、解は

$$\Phi(\phi) = c_1 e^{im\phi} + c_2 e^{-im\phi}$$

と書ける。$\Phi(\phi)$ は 1 価関数であるから、ϕ が 2π回ってきた後の値は同じである必要がある

$$\Phi(\phi+2\pi) = \Phi(\phi)$$

これを満たすためには、$e^{\pm im2\pi}=1$が必要であり、そのためには m は整数でなければならない。すなわち

$$\Phi(\phi) = ce^{im\phi} \qquad m=0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad \text{(a.10)}$$

次に、θに関する微分方程式は、$x=\cos\theta$、$P(x)=\Theta(\theta)$と置き換えると、

$$(1-x^2)\frac{d^2 P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P(x) = 0 \qquad \text{(a.11)}$$

と書ける。この微分方程式は、ルジャンドル（Legendre）の方程式として知られており、ルジャンドル陪関数（associated Legendre function）と呼ばれている解を与える。その例 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$を幾つか示す。

$P_0^0(x)=1$、$P_1^0(x)=\cos\theta$、$P_1^1(x)=\sin\theta$、

$P_2^0(x)=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$、$P_2^1(x)=3\cos\theta\sin\theta$、$P_2^2(x)=3\sin^2\theta$、 (a.12)

θ方向を表すルジャンドル陪関数とϕ方向を表す指数関数を掛け合わしたものは、球面調和関数と呼ばれ、規格化定数を含めると、

$$Y_{l,\pm m}(\theta,\phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \qquad \text{(a.13)}$$

と表される。これは水素原子中の電子の角度部分を表す波動関数である。表 3.1 に幾つかが示してある。

動径方向に戻ると、βを $l(l+1)$ とおくと(a.11)式は

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 mr^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[\frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - E\right]R(r) = 0 \qquad \text{(a.14)}$$

となり、この微分方程式はラゲールの陪多項式（associated Laguerre polynomials）を解に持つことが知られている。解の幾つかは表 1 に与えてある。微分方程式の解き方の詳細は参考書を参照して欲しい。

ここでは、極座標で書いたシュレディンガーの式が、変数分離法によって、3 つの独立変数の各々に対する 3 つの微分方程式となり、それらは解析的に解けて水素原子に対する完全な解が求まることを示した。

表 1　水素類似原子に対するシュレディンガーの方程式の解

n	l	m	名称	規格化定数	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,\pm m}(\theta,\phi)$
1	0	0	1s	$\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$	$\exp(-Zr/a_0)$	1
2	0	0	2s	$\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$	$\left(2-\dfrac{Zr}{a_0}\right)\exp(-Zr/2a_0)$	1
2	1	0	$2p_z$	$\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$	$\dfrac{Zr}{a_0}\exp(-Zr/2a_0)$	$\cos\theta$
2	1	±1	$2p_x$	（同じ）		$\sin\theta\cos\phi$
			$2p_y$			$\sin\theta\sin\phi$

＊表中の $R_{n,l}(r)$、$Y_{l,\pm m}(\theta,\phi)$ の各々の規格化定数は省き、両方をまとめた積を「規格化定数」の欄に記してある。

＊ $a_0 = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$　（ボーア半径）