■12 群（電子情報通信基礎）－ 5 編（量子力学・電子物理・相対論）

3 章 中心力ポテンシャル中での運動

（執筆者：清水清孝）［　年　月 受領］

■概要■

【本章の構成】

■12 群 - 5 編 - 3 章

3-1 角運動量

（執筆者：清水清孝）[2009 年 1 月 受領]

3-1-1 極座標

三次元空間での定常状態のシュレーディンガー方程式は次の微分方程式で与えられる．

$$\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\psi(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{3・1}$$

ここで E はエネルギーで，$V(\boldsymbol{r})$ はポテンシャルである．いま系が空間回転に対して不変だとするとポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ がベクトル $\boldsymbol{r}$ の大きさ $r=|\boldsymbol{r}|$ のみの関数 $V(r)$ となる．ただし粒子が内部自由度としてスピンをもつ場合は必ずしも r のみの関数とはならない．ここではポテンシャルは r のみの関数 $V(r)$ と仮定しよう．これは力 $\boldsymbol{F}=-\boldsymbol{\nabla}V(r)$ を計算してみれば，$\boldsymbol{F}=-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\frac{\boldsymbol{r}}{r}$ となることから分かるように，$\boldsymbol{r}$ の方向と同じ向きになるので中心力と呼ばれる．この場合三次元空間のシュレーディンガー方程式は極座標を用いて解くのが賢明である．

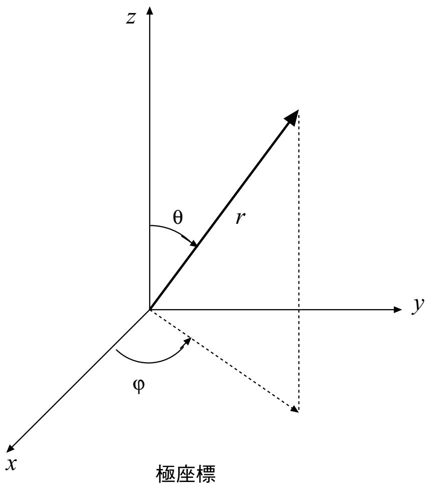

図 3･1　三次元極座標

まず微分演算子 $\boldsymbol{\nabla}^2$ を極座標 (r,θ,φ) で表してみよう．

ここで $(x,y,z)=(r\sin\theta\cos\varphi, r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta)$ である．$\boldsymbol{\nabla}^2$ は $\boldsymbol{\nabla}$ を動径方向とそれに垂直な成分に分解すると以下のように書ける．

$$\boldsymbol{\nabla}^2=\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)^2+\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla})^2=\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{\boldsymbol{L}^2}{r^2} \tag{3・2}$$

ここで $\boldsymbol{L}$ は $\boldsymbol{r}$ と $-i\boldsymbol{\nabla}$ の外積 $(-\mathrm{i}\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla})$ で書け，運動量演算子を $\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\nabla}$ とすると $\hbar\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$

なる．そこで $\hbar\boldsymbol{L}$ のことを角運動量演算子と呼ぶが，今後は簡単のために $\hbar$ を除いた $\boldsymbol{L}$ も角運動量演算子と呼ぶことにする．また動径方向の運動量は p_r は以下のようになる．

$$p_r = -\mathrm{i}\hbar\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r = -i\hbar\left(\frac{1}{r}+\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{3・3}$$

$\hbar^2\boldsymbol{L}^2/r^2$ の項は古典力学において馴染み深い遠心ポテンシャルと呼ばれる項に対応し，極座標で以下のように書ける．

$$\boldsymbol{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{3・4}$$

3-1-2 交換関係

まず前節で導入した角運動量演算子 $\boldsymbol{L}$ について考察しよう．$\boldsymbol{L} = -i\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{\nabla}$ だから $\boldsymbol{L}$ の各成分は直交座標では次のように書ける．

$$L_x = -\mathrm{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),\quad L_y = -\mathrm{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),\quad L_z = -\mathrm{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{3・5}$$

これらの式から分かるように L_x, L_y, L_z は互いに交換しない．交換関係は簡単に計算できて次のようになる．

$$[L_x, L_y] = \mathrm{i}L_z \qquad [L_y, L_z] = \mathrm{i}L_x \qquad [L_z, L_x] = \mathrm{i}L_y \tag{3・6}$$

交換関係 (3・6) を使うと，角運動量の大きさ $\boldsymbol{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ は L_x, L_y, L_z すべてと交換することが示される．

$$[\boldsymbol{L}^2, L_x] = 0,\quad [\boldsymbol{L}^2, L_y] = 0,\quad [\boldsymbol{L}^2, L_z] = 0 \tag{3・7}$$

したがって一般的な議論より $\boldsymbol{L}^2$ と $\boldsymbol{L}$ の成分の一つ（通常 L_z をとる）の同時固有状態が存在することが分かる．角運動量演算子は r に依存しないので，極座標で扱うのが便利である．そのために L_x, L_y, L_z を極座標 (θ, φ) で書いておく．結果は以下のようになる．

$$L_x = \mathrm{i}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{3・8}$$

$$L_y = \mathrm{i}\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{3・9}$$

$$L_z = -\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{3・10}$$

3-1-3 固有関数

$\boldsymbol{L}^2$ の固有値を k，L_z の固有値を m とし，固有状態を $|\, k, m >$ として，それの座標表示の波動関数を $\Phi_{km}(\theta, \varphi)$ とすると次の連立偏微分方程式を得る．

$$\boldsymbol{L}^2\Phi_{km}(\theta,\varphi) = k\Phi_{km}(\theta,\varphi) \tag{3・11}$$

$$L_z\Phi_{km}(\theta,\varphi) = m\Phi_{km}(\theta,\varphi) \tag{3・12}$$

式 (3・11) と式 (3・12) を解いて固有関数 $\Phi_{km}(\theta,\varphi)$ を求めよう．まず L_z の極座標表示でのかたちより式 (3・12) は次の微分方程式となる．

$$-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi_{km}(\theta,\varphi) = m\Phi_{km}(\theta,\varphi) \tag{3・13}$$

この方程式の解は次のように書ける．

$$\Phi_{km}(\theta,\varphi) = \Theta_{km}(\theta)\frac{\mathrm{e}^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \tag{3・14}$$

これを式 (3・11) に代入すると $\Theta_{km}(\theta)$ に対する微分方程式は次のようになる．

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\sin\theta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\Theta_{km}(\theta) + \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta_{km}(\theta) = k\Theta_{km}(\theta) \tag{3・15}$$

ここで波動関数 $\Phi_{km}(\theta,\varphi)$ に対する境界条件 $\Phi_{km}(\theta,\varphi+2\pi) = \Phi_{km}(\theta,\varphi)$ より $\mathrm{e}^{2\pi im} = 1$ の条件が出てくる．つまり L_z の固有値 m は $m =$ 整数である．いま変数を $\zeta = \cos\theta$ と変換し，$\mathrm{d}/\mathrm{d}\theta = -\sin\theta\mathrm{d}/\mathrm{d}\cos\theta$ を使うと式 (3・15) は次のかたちになる．

$$\frac{d}{\mathrm{d}\zeta}(1-\zeta^2)\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\zeta} + \left(k - \frac{m^2}{1-\zeta^2}\right)\Theta = 0 \tag{3・16}$$

この微分方程式の解は数学ではルジャンドル（Legendre）の陪関数 $P_l^m(\zeta)$ としてよく知られているもので，この関数が発散しないためには固有値 k はゼロまたは正の整数を l として，$k = l(l+1)$ のかたちに限られる．また m に対しては $|\,m\,|\le l$ を満たし整数という条件がつくので，ある l に対して $m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$ の $(2l+1)$ 通りの値が許される．

規格化された解 $\Phi_{km}(\theta,\varphi)$ は通常球関数と呼ばれ $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ と書かれる．

■12 群 - 5 編 - 3 章

3-2 一般化された角運動量演算子とその固有値

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

この節では演算子の交換関係を使ってごく初歩的な計算でもって角運動量演算子とその固有値及び固有関数を求める方法を説明する．式 (3･11) 及び (3･12) の固有値問題において重要な点は，角運動量演算子を $\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ としたとき $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ の交換関係から得られる角運動量演算子 $\boldsymbol{L}$ の交換関係式 (3･6) であって，それを座標の微分演算子で表すことは必ずしも必要ではない．交換関係式 (3･6) を L_x, L_y, L_z の代わりに新たに L_+, L_-, L_0 を次のように定義して書き直そう．

$$L_+ \equiv L_x + iL_y, \quad L_- \equiv L_x - iL_y, \quad L_0 \equiv L_z \tag{3･17}$$

すると L_+ , L_- と L_0 の間の交換関係，及び $\boldsymbol{L}^2$ は以下のようになる．

$$[L_0, L_+] = L_+ \tag{3･18}$$

$$[L_0, L_-] = -L_- \tag{3･19}$$

$$[L_+, L_-] = 2L_0 \tag{3･20}$$

$$\boldsymbol{L}^2 = L_+L_- + L_0^2 - L_0 = L_-L_+ + L_0^2 + L_0 \tag{3･21}$$

ここで $\boldsymbol{L}^2$ と L_0 の固有値を k と m，固有状態を $|k, m>$ とすると次のかたちの固有値問題となる．

$$\boldsymbol{L}^2 |k, m> = k|k, m> \tag{3･22}$$

$$L_0 |k, m> = m|k, m> \tag{3･23}$$

ここで式 (3･18) を使うと次の関係式を得る．

$$L_0 L_+ |k, m> = L_+(L_0 + 1)|k, m> = (m + 1)L_+ |k, m> \tag{3･24}$$

これは $L_+|k, m>$ が $|k', m + 1>$ に比例することを意味している．更に L_+ は $\boldsymbol{L}^2$ とは交換するから k と k' は等しい．したがって N_{km} を比例定数として以下のように書ける．

$$L_+ |k, m> = N_{km}|k, m + 1> \tag{3･25}$$

この式はある決まった k に対して L_+ をかけていくことで L_0 の固有値を一つずつ増やしていくことができることを意味する．しかし L_0 の固有値 m は明らかに $m^2 \leq k$ であるから，ある k に対して m の最大値が存在しなければいけない．それを $m_M(k)$ とおこう．すると $m = m_M(k)$ の状態に対しては次の条件を満足させる必要がある．

$$L_+ |k, m_M(k)> = 0 \tag{3･26}$$

同様に式 (3･19) を使うと次の関係式，

$$L_- \mid k, m >= N'_{km} \mid k, m-1 > \tag{3・27}$$

及び k に対して m の最小値 $m_m(k)$ が存在し，その状態に対して次の条件を満足させなければならない．

$$L_- \mid k, m_m(k) >= 0 \tag{3・28}$$

ここで式 (3･26) に式 (3･21) の $\boldsymbol{L}^2 = L_-L_+ + L_0^2 + L_0$ を作用させると $k = m_M(k)^2 + m_M(k)$ となる．同様に式 (3･28) に式 (3･21) の $\boldsymbol{L}^2 = L_+L_- + L_0^2 - L_0$ を作用させると $k = m_m(k)^2 - m_m(k)$ となる．以上より $m_M(k)$ と $m_m(k)$ の関係は次のようになる．

$$k = m_M(k)^2 + m_M(k) = m_m(k)^2 - m_m(k) \tag{3・29}$$

$$(m_M(k) - m_m(k) + 1)(m_M(k) + m_m(k)) = 0 \tag{3・30}$$

ここで $m_M(k) \geq m_m(k)$ だから $m_M(k) = -m_m(k)$ でなければならない．さて $m = m_m(k)$ の状態は $m = m_K(k)$ の状態に順次 L_- をかけて m を 1 ずつ下げていって得られるわけだから，固有値の差 $m_M(k) - m_m(k)$ はゼロまたは正の整数である．それをいま $2j$ とすれば $m_M(k)$ は次のようになる．

$$m_M(k) - m_m(k) = 2m_M(k) = 2j \tag{3・31}$$

つまり m の最大値が $m_M(k) = j$ で，固有値 k は $k = j(j+1)$ となる．ここで $2j$ がゼロまたは正の整数であるため，j はゼロ，正の整数または正の半整数をとる．ただし半整数とは（奇数）/2 のことである．

比例定数 N_{jm} 及び N'_{jm} の具体的なかたちは以下のようにして決められる．まず式 (3･25) より

$$N_{jm}^2 =< jm \mid L_-L_+ \mid jm >=< jm \mid \boldsymbol{L}^2 - L_0^2 - L_0 \mid jm >= j(j+1) - m^2 - m \tag{3・32}$$

ここで L_+ のエルミート共役な演算子は L_- であることを使った．また今後は比例係数の添え字及び状態を指定する量子数として jm を使い，状態の書き方として $\mid k, m >$ の代わりに $\mid jm >$ とする．N_{jm} として，符号は正をとることにすると次のようになる．

$$N_{jm} = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \tag{3・33}$$

ここで N_{jm} の符号をこのようにとれるのは，各状態 $\mid jm >$ の位相に関する任意性があるからである．別の言い方をすれば N_{jm} の符号を正にとることで，状態 $\mid jm >$ の m の異なる $2j+1$ 個の間での相対の位相は決めたことになる．同様にして N'_{jm} については，式 (3･27) を使って，次のようになる．

$$N'^2_{jm} = j(j+1) - m^2 + m \tag{3・34}$$

N'_{jm} の符号は N_{jm} を正にとったために以下のように決まってしまう．

$$N'_{jm} = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \tag{3・35}$$

前節の微分方程式による議論とここでの交換関係だけを使った議論との対応について考察しておこう．前節では波動関数が $\varphi \to \varphi + 2\pi$ の変換に対して同じになることを要請して m= 整数の条件が出てきた．このことから微分方程式を解いて得られた解は $j = 0, 1, 2, 3, 4, \cdots$ の方に対応していることになる．j = 半整数の方は交換関係から議論する限り許されるが，三次元空間の座標で波動関数を書くと対応しない．これは実はスピン（Spin）と呼ばれ，電子などのフェルミ粒子の内部自由度と関係している．この点に関しては，第 4 章及び第 10 章において詳しく議論する．

■12 群 － 5 編 － 3 章

3-3 球関数

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

3-3-1 球関数の計算法

角運動量の固有関数である球関数を具体的に求める方法について考えてみよう．前節の議論で j=整数だからここでは l と書くことにする．球関数は既に議論したようにルジャンドルの微分方程式を解けば求めることができる．しかしルジャンドルの微分方程式は角度 θ の 2 階の微分を含むために複雑になる．ここでは前節の結果を使ってみよう．L_+ や L_- は角度の 1 階微分しか含んでいない．したがって，方程式 (3･26) は 1 階の微分方程式である．これを使って，状態 $|\,ll>$ をまず求め，一般の状態 $|\,lm>$ は L_- を演算することで求めようというわけである．そこで演算子 $L_\pm$ を極座標で表しておこう．

$$\begin{aligned} L_\pm &= L_x \pm \mathrm{i}L_y = (\mathrm{i}\sin\varphi \pm \cos\varphi)\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{i}\cot\theta(\cos\varphi \pm i\sin\varphi)\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ &= \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{i}\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \end{aligned} \qquad (3\cdot36)$$

状態 $|\,lm>$ は状態 $|\,ll>$ に演算子 $L_\pm$ を $(l-m)$ 回演算すれば求められる．さてまず $m=l$ の状態に L_+ を演算すればゼロだから $\Theta_{ll}(\theta)$ に対して次の微分方程式が得られる．

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} - l\cot\theta\right)\Theta_{ll}(\theta) = 0 \qquad (3\cdot37)$$

この微分方程式は簡単に解けて，解は $\Theta_{ll}(\theta) \propto \sin^l\theta$ となる．これより規格化された球関数 $Y_{ll}(\theta,\varphi)$ は位相を通常の定義と同じになるようにするために $(-1)^l$ をつけておくと次のかたちとなる．

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = \Theta_{ll}(\theta)\frac{\mathrm{e}^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}} = (-1)^l\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}\frac{\sin^l\theta\mathrm{e}^{il\varphi}}{2^l l!} \qquad (3\cdot38)$$

さて $Y_{ll}(\theta,\varphi)$ が求まれば後は順次，式 (3･36) の L_- をかけていけば任意の m に対する $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ が求まる．ここで $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ の φ 依存性は $\exp(im\varphi)$ だから，$\Theta_{lm}(\theta)$ にかかる L_- のかたちは次のように書ける．

$$\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} - m\cot\theta\right) = \frac{1}{\sin^m\theta}\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\right)\sin^m\theta = \frac{1}{\sin^{m-1}\theta}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)\sin^m\theta \qquad (3\cdot39)$$

このかたちだと L_- を順次かけていって固有値 m を下げていく場合，$\sin\theta$ の項が消しあうので，$\Theta_{lm}(\theta)$ は $\cos\theta$ による $(l-m)$ 回微分のかたちとして求められる．

まずはじめにルジャンドルの多項式との関係を見るために $m=0$ の場合について調べてみよう．そのためには L_- を l 回 $e^{il\varphi}\sin^l\theta$ にかければよい．結果は規格化の定数まで含めて次のようになる．

$$\Theta_{l0}(\theta) = (-1)^l\sqrt{\frac{(2l+1)!}{2(2l)!}}\frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l(1-\cos^2\theta)^l}{\mathrm{d}\cos^l\theta} = \sqrt{\frac{2l+1}{2}}P_l(\cos\theta) \qquad (3\cdot40)$$

ここで P_l は l 次のルジャンドルの多項式である．

一般の $m > 0$ の場合，$|\,lm>$ の状態は $|\,l0>$ に m 回 L_+ を演算して得ることができ，規格化まで考慮すると以下のようになる．

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\sin^m\theta\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\cos\theta}\right)^m\Theta_{l0}(\theta) \tag{3･41}$$

$$= \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{2}}P_l^m(\cos\theta) \tag{3･42}$$

ここで P_l^m はルジャンドルの陪関数である．同様の議論で $m < 0$ の場合も，ルジャンドルの陪関数を使って書け，球関数 Y_{lm} はルジャンドルの陪関数を使って次のように書ける．

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \mathrm{i}^{m+|m|}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|\,m\,|)!}{(l+|\,m\,|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{3･43}$$

3-3-2 球関数 Y_{lm} の性質

球関数のいくつかの性質をまとめておこう．まず状態は規格化されているから，次の直交関係が成り立つ．

$$\int_0^\pi\int_0^{2\pi}Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{3･44}$$

ここで球関数の複素共役は $e^{im\varphi}$ を $e^{-im\varphi}$ に変えれば求められるから次のようになる．

$$Y_{lm}^*(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{l-m}(\theta,\varphi) \tag{3･45}$$

さて球関数は座標 $\boldsymbol{r}$ を $-\boldsymbol{r}$ にする空間反転に対してどのような性質をもつだろうか．空間反転は極座標で表せば $\theta \to \pi-\theta$，$\varphi \to \varphi+\pi$ とすることだから，ルジャンドルの陪関数及び指数関数は以下のようになる．

$$P_l^m(\cos\theta) \quad\to\quad P_l^m(\cos(\pi-\theta)) = P_l^m(-\cos\theta) = (-1)^{l+m}P_l^m(\cos\theta) \tag{3･46}$$

$$\mathrm{e}^{im\varphi} \quad\to\quad \mathrm{e}^{im(\varphi+\pi)} = (-1)^m\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{3･47}$$

したがって球関数は空間反転に対して次の性質をもつことが分かる．

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) \to (-1)^{l+m}(-1)^m Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3･48}$$

この式より角運動量が l の状態は，空間反転の演算子 P の固有状態で固有値（パリティ（Parity）と呼ぶ）は $(-1)^l$ であることが分かる．

■12 群 - 5 編 - 3 章

3-4 動径部分のシュレーディンガー方程式

（執筆者：清水清孝）[2009 年 1 月 受領]

極座標で書いたシュレーディンガー方程式は $\boldsymbol{\nabla}^2$ を極座標で表すことにより以下の式で与えられる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)^2\psi(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar^2\boldsymbol{L}^2}{2mr^2}\psi(\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{3・49}$$

ポテンシャル V が r のみの関数である場合は $\psi(\boldsymbol{r})=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ とおくことにより $R(r)$ に対する次の方程式を得る．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{d}{dr}r\right)^2R(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}R(r)+V(r)R(r)=ER(r) \tag{3・50}$$

これは r に関する微分のかたちが一次元の場合と多少異なってはいるが，本質的には一次元の 2 階の微分方程式となっている．

さて今ポテンシャル V が $r\to 0$ で有限か発散したとしても $1/r^2$ より緩い発散だとしよう．すると波動関数 $R(r)$ の $r\to 0$ での振る舞いは遠心ポテンシャル $l(l+1)/r^2$ により決まる．$r\to 0$ で $R(r)=Cr^k+$（r の高次の項）と仮定して方程式へ代入すると

$$-k(k+1)r^{k-2}+l(l+1)r^{k-2}+O(r^{k-1})=0 \tag{3・51}$$

だから，$k(k+1)=l(l+1)$ となり k は次のようになる．

$$(k-l)(k+l+1)=0\to k=l,-l-1 \tag{3・52}$$

ここで $r\to 0$ で $R(r)$ が有限な値をもつのは，$k=l$ の方だから，角運動量が l の状態の動径部分の波動関数は次のような振る舞いをすることになる．

$$R(r)\sim r^l \qquad (r\to 0) \tag{3・53}$$

角運動量が $l=0$ の場合は，$k=-l-1$ の波動関数は $r=0$ で発散するが，波動関数 $R(r)$ の 2 乗に r^2 をかけて，r で積分したものは有限になり，波動関数の規格化は可能である．したがって $l=0$ の場合は $k=-1$ の可能性も排除できない．しかし，運動量演算子 $p_r=-\frac{i\hbar}{r}\frac{d}{dr}r$ はエルミートであるとすると，定積分 $[rR(r)]_0^\infty$ がゼロとならなければならない．したがって $k=-1$ はシュレーディンガー方程式の解にはならない．

r に関する微分のかたちは，動径部分の波動関数 $R(r)$ に r をかけた関数 $u(r)$ を使うと，以下のように，一次元の場合と同じかたちになる．

$$-\left(\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r\right)^2R(r)=-\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}rR(r)=-\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r) \qquad \text{ただし} \qquad u(r)=rR(r) \tag{3・54}$$

したがってシュレーディンガー方程式は以下のようになる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}u(r)+V(r)u(r)=Eu(r) \tag{3・55}$$

このかたちで書いておけば一次元の場合と全く同じに扱える．注意する点は変数の領域が $r \geq 0$ であることと，$r \to 0$ で $u(r)$ が

$$u(r) \sim r^{l+1} \qquad (r \to 0) \tag{3・56}$$

の振る舞いをすることである．

結局，三次元の中心力ポテンシャル中でのシュレーディンガー方程式の解き方は，角度変数 (θ, φ) については角運動量の固有関数である球関数をとり，動径部分に関しては微分方程式 (3・55) を解けばよいことが分かる．

■12 群 － 5 編 － 3 章

3-5 水素様原子

（執筆者：清水清孝）［2009 年 1 月 受領］

3-5-1 エネルギー固有値

非常に重要な例題として，クーロン（Coulomb）ポテンシャル中での電子の束縛状態について考えよう．クーロンポテンシャルは中心力（動径 r のみの関数）で角運動量の大きさを l とすると，シュレーディンガー方程式は次のようになる．

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u(r)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}u(r)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}u(r)=Eu(r) \tag{3・57}$$

ただし e^2 は電磁相互作用の結合定数で $e^2/4\pi\varepsilon_0 \approx \hbar c/137$ であり，原子核の電荷を Ze とした．ポテンシャルは $r\to\infty$ で $V(r)\to 0$ であるから，束縛状態は $E<0$ である．式を見やすくするために次のように無次元化されたかたちに変数を変換しておこう．

$$\epsilon=\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar}\sqrt{\frac{-m}{2E}},\qquad \rho=\frac{\sqrt{-8mE}}{\hbar}r \tag{3・58}$$

するとシュレーディンガー方程式は次のかたちになる．

$$\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\rho^2}+\left(\frac{\epsilon}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)u=0 \tag{3・59}$$

前節の議論より $\rho\to 0$ のときの振る舞いは $u\sim\rho^{l+1}$ であることは分かっている．それでは $\rho\to\infty$ のときには u はどのような振る舞いをするのだろうか．$\rho\to\infty$ において $1/\rho$ と $1/\rho^2$ の項を無視すれば式 (3・59) は次のかたちになる．

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}u(\rho)=\frac{1}{4}u(\rho) \tag{3・60}$$

つまり u として $\exp(\pm\rho/2)$ が解となる．もちろん方程式の解としては，$\rho\to\infty$ においてゼロになる方，つまり $\exp(-\rho/2)$ をとらなければならない．そこで方程式 (3・59) において $u=f(\rho)\exp(-\rho/2)$ とおいてみよう．すると $f(\rho)$ に対する微分方程式は次のようになる．

$$\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho}+\left(\frac{\epsilon}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)f=0 \tag{3・61}$$

ここで $\rho\to 0$ のときの振る舞いは $f\sim\rho^{l+1}$ であるから，$f(\rho)$ を次のように展開する．

$$f(\rho)=\rho^{l+1}\sum_{k=0}^{\infty}C_k\rho^k \qquad (C_0\neq 0) \tag{3・62}$$

するとその 1 階及び 2 階の導関数は次のようになる．

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\rho}=\sum_{k=0}^{\infty}C_k(l+k+1)\rho^{l+k},\qquad \frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\rho^2}=\sum_{k=0}^{\infty}C_k(l+k+1)(l+k)\rho^{l+k-1} \tag{3・63}$$

これらを方程式 (3･61) へ代入して ρ の指数が $l+k$ の項をまとめ，ゼロとおく．

$$(l+k+2)(l+k+1)C_{k+1} - (l+k+1)C_k + \epsilon C_k - l(l+1)C_{k+1} = 0 \tag{3･64}$$

これより展開係数 C_k と C_{k+1} の間に次の関係式を得る．

$$C_{k+1} = \frac{(l+k+1-\epsilon)}{(k+1)(k+2+2l)}C_k \tag{3･65}$$

このような関係で，もし級数が無限に続いていったとすると，k が十分大きいときには C_k の間の関係は次のようになる．

$$C_{k+1} \simeq \frac{C_k}{k} \tag{3･66}$$

したがって k が大きいところでは，$C_k \sim 1/k!$ となり，無限級数となる $f(\rho)$ は $\exp(\rho)$ の振る舞いをする．これより，u は $\exp(\rho)\exp(-\rho/2) = \exp(\rho/2)$ となり $\rho \to \infty$ で発散するために解となりえない．したがって解となるためには無限級数ではなくて，$f(\rho)$ が有限の多項式となる必要がある．つまり係数 C_k に対する漸化式において係数があるところでゼロになる必要がある．そのときの k を n_r とすると，ϵ との間に $l+n_r+1-\epsilon = 0$ 関係が成立しなければならない．したがって許される ϵ としては n_r をゼロまたは正の整数として

$$\epsilon = n_r + l + 1 = n \tag{3･67}$$

つまりエネルギー E として，連続的な値ではなく，次のような離散的なかたちでなければならない．

$$E = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(n_r+l+1)^2} = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} \tag{3･68}$$

動径座標 r と無次元の量 ρ との関係は，以下のようになる．

$$\rho = \frac{\sqrt{-8mE}}{\hbar}r = \frac{2Z}{na_0}r, \qquad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \tag{3･69}$$

ここで a_0 は長さの次元をもつ量で，後で示すように水素原子の大きさの目安となる量であり，ボーア（Bohr）半径と呼ばれる．量子数としては通常 nl が用いられるので，波動関数は $u_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ と書かれる．n_r の定義から明らかなように波動関数 u は $\rho^{l+1} \times (\rho$ の n_r 次の多項式 $) \times \exp(-\rho/2)$ となる．

次に状態の縮退度について考えよう．エネルギーは同じ n に対して，同じになるので，その状態に何個の独立な状態があるかを数えればよい．$n_r+l+1 = n$ より，角運動量の大きさ l のとれる範囲は $l=0$ から $l=n-1$ で，その状態は $2l+1$ 重に縮退しているので，全体で次のようになる．

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{3･70}$$

つまり量子数 n をもつ状態は n^2 重に縮退していることが分かる．

3-5-2 波動関数

最後にここで求めた ρ の n_r 次の多項式が通常数学でよく知られているラゲール（Laguerre）の陪多項式 L_k^m を使うと $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ となることを示しておこう．まず $f(\rho)=\rho^{l+1}g(\rho)$ とおいて $f(\rho)$ の微分方程式 (3･61) に代入してみると簡単な計算で $g(\rho)$ に対する方程式は次のようになることが分かる．

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 g}{\mathrm{d}\rho^2}+(2l+2-\rho)\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\rho}+(n-l-1)g=0 \tag{3･71}$$

この微分方程式とラゲールの陪多項式 L_k^m との対応は $m=2l+1$，$k=n+l$ であるから結局 $g(\rho)$ は L_{n+l}^{2l+1} となる．ラゲールの陪多項式は k 次の多項式を m 回微分したもので $k-m$ 次の多項式であるから，今の場合は $n+l-2l-1=n_r$ となり，g は n_r 次の多項式となる．したがって波動関数 $R(r)=u(r)/r$ は次のように書ける．

$$R_{nl}(r)=N_{nl}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\mathrm{e}^{-\rho/2}, \qquad \rho=\frac{2Z}{na_0}r \tag{3･72}$$

ただし N_{nl} は規格化定数である．規格化定数は動径部分の波動関数が以下のように規格化されることで決まる．

$$\int_0^\infty \{R_{nl}(r)\}^2 r^2 \mathrm{d}r=1 \tag{3･73}$$

ラゲールの多項式に関する積分公式を使うと規格化定数は次のようになる．

$$N_{nl}=-\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \tag{3･74}$$

ここで規格化定数に − 符号を付けたのは通常波動関数の位相を $r=0$ 近傍で正となるようにとるためである．直交多項式であるラゲールの陪多項式の次数は n_r であり付録で示してあるようにこの多項式は n_r 個の実根をもつので，節の数が n_r 個となる．

3-5-3 水素原子

さて以上のようにしてクーロンポテンシャル中での固有値が求められたのであるが，その結果を使って水素原子のエネルギー準位を具体的に考察しておこう．式 (3･68) で $Z=1$ とおくことによりエネルギーは次のようになる．

$$E=-\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2} \tag{3･75}$$

またポテンシャルのかたちが r^{-1} なのでビリアル定理*より運動エネルギーの期待値は次のよ

* ポテンシャルが距離の n 乗に比例する場合，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの期待値の比は $n/2$ となる

うになる．

$$< \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} >= -\frac{1}{2} < -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} > \tag{3･76}$$

したがってポテンシャルエネルギー及び $1/r$ の期待値は以下のようになる．

$$< V >=< -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} >= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2}, \qquad < \frac{1}{r} >= \frac{1}{n^2 a_0} \tag{3･77}$$

エネルギーの一番低い状態は $n = 1$ の場合で，このときは $n_r = l = 0$ である．この状態は角運動量 $l = 0$ の状態なので通常 s（sharp）状態と呼ぶ．そして量子数 n と組にして $1s$ と書かれる．$1s$ 状態の $1/r$ の期待値は $1/a_0$ で，また簡単な計算で r の期待値は $< r >= 3a_0/2$ となることが示せるので，ボーア半径が水素原子の大きさの目安となることが分かる．クーロンポテンシャル $V(r)$ 及びエネルギー $E_n(n = 1, 2, 3)$ を図 3･2 に示す．さて電磁相互作用の結合定数の具体的な値を使って水素原子のエネルギー及び半径を評価してみよう．$e^2/4\pi\varepsilon_0 = \hbar c/137$ を使うと以下のようになる．

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.53 \times 10^{-10}\mathrm{m} \tag{3･78}$$

$$E_{1s} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = -13.6\mathrm{eV} \tag{3･79}$$

ただし，ここで電子の質量は 0.51 MeV/c^2 であることを使った．13.6 eV のことを水素原子の束縛エネルギー（イオン化エネルギー）という．

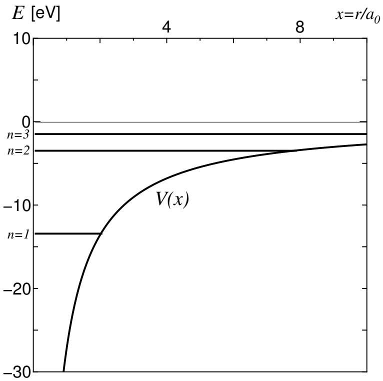

図 3･2　クーロンポテンシャル V と水素原子の低いエネルギー（$n = 1, 2, 3$）固有値

次に，励起状態について考えよう．最初の励起状態は $n = 2$ だから，$(n_r = 1, l = 0)$ または $(n_r = 0, l = 1)$ の 2 通りがある．前者を $2s$，後者を角運動量が 1 のため p（principal）状態と呼び $2p$ と書く．以下同様に $n = 3$ に対しては $3s, 3p, 3d$ 状態と呼び，$n = 4$ では $4s, 4p, 4d, 4f$ 状態と呼ぶ．ただし d（diffuse）は角運動量が 2，f（fundamental）は角運動量が 3 の状態

を意味する．これらの状態に対する動径部分の波動関数の概略を図 3･3 に示す．同じ角運動量の状態では，エネルギーが高くなるにつれて波動関数の節が一つずつ増加していることや，角運動量の大きい状態はエネルギーが高く，波動関数が外側に出ていることが分かる．

電子がある状態から別の状態に移るときは，そのエネルギー差に相当するエネルギーをもつ光を放出するか，または吸収する．電子のエネルギーの低い方の状態を n_i，高い方の状態を n_f とすると，光の波長 λ は次のようになる．

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \tag{3･80}$$

ここで，定数 R はリュードベリ（Rydberg）定数と呼ばれ，水素原子の場合は以下の値になる．

$$R = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{1}{2\pi\hbar c} = 1.097\times10^5\mathrm{cm}^{-1} \tag{3･81}$$

水素原子の発する光のなかで，$n_i = 1$ の場合はライマン（Lyman）系列，$n_i = 2$ の場合はバルマー（Balmer）系列と呼ばれる．また X 線分光学の用語として量子数 $n = 1, 2, 3, 4, ...$ の状態を K 殻，L 殻，M 殻，N 殻, . . と呼ぶ.

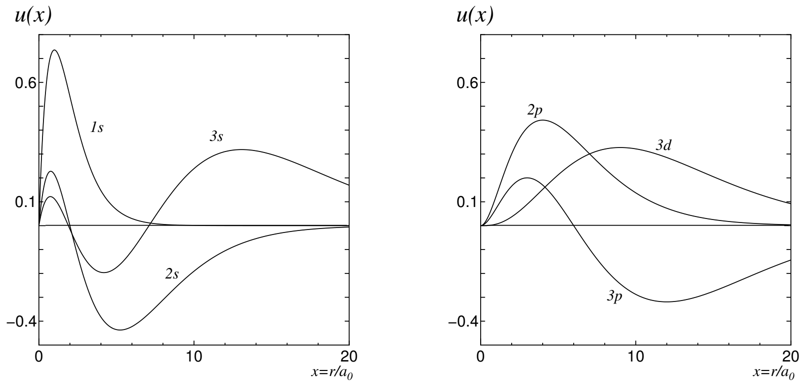

図 3･3　水素原子の波動関数