2007年7月18日

４．水素類似原子
Hydrogen-like atom

４－２　変数分離
Separation of variables

水素類似原子の波動関数は $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$ と書け，以下の方程式を満たす。

$$\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right]+\frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l(l+1) \tag{4.2.1}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=0 \tag{4.2.2}$$

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=-\,m^2\,\Phi(\varphi) \tag{4.2.3}$$

－－－

付録４－２　変数分離

波動関数を $\psi(r,\theta,\varphi)$, 固有値を E とする。シュレーディンガー Srödinger 方程式

$$\hat{H}\psi=E\psi \quad\Leftrightarrow\quad \left(\hat{H}-E\right)\psi=0$$

は,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi=E\psi$$

$$\Leftrightarrow\quad \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0$$

と書ける。

波動関数が $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$ と書けるすると,

$$\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\Theta(\theta)\Phi(\varphi)\frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r}+\frac{R(r)\Phi(\varphi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right]+\frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}$$
$$+\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)=0$$

となる。両辺を $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ でわり, r^2 をかけると

$$\frac{r^2}{R(r)}\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}+\frac{2r}{R(r)}\frac{\partial R(r)}{\partial r}-\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right]+\frac{1}{\Phi(\varphi)\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}$$
$$+\frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=0$$

さらに

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right]+\frac{2m_\mathrm{e}r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=-\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right]-\frac{1}{\Phi(\varphi)\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}$$

と書き直す。
　この関係が任意の変数の値に対して成り立つようにするために，定数 λ を導入し，

$$\begin{cases} \dfrac{1}{R(r)}\dfrac{d}{dr}\left[r^2\dfrac{\partial R(r)}{\partial r}\right]+\dfrac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E+\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\lambda \\ \dfrac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\dfrac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right]+\dfrac{1}{\Phi(\varphi)\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-\lambda \end{cases}$$

とする。

　二つ目の式の両辺に $\sin^2\theta$ をかけると，

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

移項して

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

となる。
　この関係が任意の θ，φ に対して成り立つためには，両辺が定数でなければならない。定数 m を導入し，

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\lambda\sin^2\theta=m^2$$

$$-\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=m^2$$

とする。さらに $\lambda=l(l+1)$ として，

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+l(l+1)\sin^2\theta=m^2$$

$$\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=-m^2$$

変形すると

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=0$$

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=-m^2\,\Phi(\varphi)$$

となる。
　結局，解くべき方程式は，

$$\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right]+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l(l+1)$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=0$$

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=-m^2\,\Phi(\varphi)$$

である。