No.

Date

9-2-4 水素原子の波動関数

Schrödinger 方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{\mathbb{L}}^2}{2mr^2}-\frac{Ze^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$$

$$\hat{\mathbb{L}}^2=-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

- $\hat{\mathbb{L}}^2, \hat{L}_z$ の固有関数：

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\mathbb{L}}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi)&=\hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi)\\ \hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi)&=\hbar m Y_{lm}(\theta,\varphi)\end{aligned}}$$

よって $\psi(\mathbf{r})=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ とすると

Schrödinger 方程式は

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}-\frac{Ze^2}{r}\right]R_{nl}(r)=E R_{nl}(r)}$$

となる。 $R_{nl}(r)$ の n は量子数

（動径部分の励起）

- 境界条件 ： $\begin{cases} R_{nl}(r) = \text{有限} \\ R_{nl}(\infty) = 0 \end{cases}$

- 変数変換（簡単化のため）：

$$\begin{cases} \psi(r) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ R_{nl}(r) = \frac{1}{r}\, u(r) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \rho = 2\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}\, r \\ \epsilon = \sqrt{\frac{m e^4}{2\hbar^2|E|}} \end{cases}$$ とする

（注： 束縛状態のとき $E < 0$
$E = -|E|$ ）

このとき Schrodinger 方程式は

$$\boxed{\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\epsilon Z}{\rho}\right] u(\rho) = 0}$$ となる

ここに $$\boxed{u(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\, \rho^{l+1}\, L(\rho)}$$ として
$L(\rho)$ へ変換する

この時，微分方程式は

$$\boxed{\rho L''(\rho)+[2(l+1)-\rho]L'(\rho)+(\epsilon Z-l-1)L(\rho)=0}$$

となる

↓ これを解く ⇒ (級数展開)

$$\boxed{L(\rho)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\rho^n}$$

として a_n に対する方程式を求める

上式を代入して計算する.

ρ の恒等式 ⇒ ρ^n の係数はゼロ

$$\therefore\ \boxed{(\epsilon Z-l-1-n)a_n+[2(n+1)(l+1)+n(n+1)]a_{n+1}=0}$$

[境界条件] ⇒ $u(\rho)=0\quad(\rho\to\infty)$

↓

ρ が大きいところが関係している.

⇕

n が大きいところ $\boxed{n\gg1}\Longrightarrow\ \dfrac{a_n}{a_{n+1}}\simeq n$

これより $\boxed{a_n \approx \dfrac{1}{n!}}$ と求まる.

従って

$$L(\rho) \approx \sum \frac{1}{n!}\rho^n \approx e^{\rho}$$ となる.

一方

$$u(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}L(\rho)$$ だから

$\rho \to \infty$ では $$u(\rho) \approx e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}\cdot e^{\rho} \approx e^{\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1} \to \infty$$

となり、これは境界条件と矛盾 $(u(\infty)=0)$

[問題点の解法]

$$(\epsilon Z - l - 1 - n)a_n + [2(n+1)(l+1)+n(n+1)]a_{n+1} = 0$$

において. a_n の係数がゼロ

$$\therefore \boxed{\epsilon Z - l - 1 - n = 0}$$

となる様な n が存在すればよい. $\boxed{n = n_0}$ とする

このときは $a_{n_0+1} = 0$ となり それから先の

a_n はすべてゼロになる!

この時は.

$\rho \to \infty$ で $u(\rho)$ は

$$u(\rho) \approx e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{l+1} \rho^{n_0} \to 0$$

となり 境界条件をみたす