水素原子の基底状態の波動関数とエネルギーの推定:hydrogen-wf-energy-speculation-QA20160705A.tex

水素原子の基底状態 (主量子数 $n=1$，方位量子数 $\ell=0$) に対する動径方向のシュレーディンガー方程式 (動径方向の波動関数 $R(r)$ が満たすべき微分方程式) は次のように与えられる。(E は水素原子のエネルギー，m は電子質量、ε_0 は電気定数 (真空の誘電率)，$\hbar$ はディラック定数)。

$$\frac{d^2R(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr}+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E+\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{e^2}{r}\right]R(r)=0. \tag{1}$$

波動関数の確率解釈のためには $R(r)$ は無限遠方で 0 になるという境界条件を満たさなければならない。この境界条件を満たす簡単な関数の候補として、$R(r)=\alpha/r,\ R(r)=\mathrm{e}^{-\alpha r},\ \mathrm{e}^{-\alpha r^2},$ (定数$\alpha>0$) が考えられる。

1. $R(r)=\alpha/r$ が妥当かどうか吟味せよ。
2. $R(r)=\mathrm{e}^{-\alpha r}$ と仮定して、α とエネルギー E を求めよ。
3. $R(r)=\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ が妥当かどうか吟味せよ。

(解答例)

1. $R(r)=\alpha/r,$ (定数$\alpha>0$) は無限遠方で 0 に近づくが、微分方程式に代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2}{r^3}-\frac{2}{r^3}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^2}=\frac{E}{r} \tag{2}$$

となる．動径 r についての微分方程式は r の値によらず成立するべき恒等式出なければならない．しかし，上の式は $1/r, 1/r^3$ の係数がゼロになることはない．すなわち，$R(r)=\alpha/r,$ (定数$\alpha>0$) は微分方程式を満たさないことがわかる．

2. $R(r)$ を r で微分して $R'(r)=-\alpha\mathrm{e}^{-\alpha r}$,$R''(r)=\alpha^2\mathrm{e}^{-\alpha r}$ 式 (1) に代入して整理すると

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\alpha^2-\frac{2\alpha}{r}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}=E\\ \to\quad &\left(-E-\frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2\right)+\left(\frac{\alpha\hbar^2}{m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r}=0\end{aligned} \tag{3}$$

式 (3) は r についての恒等式であるから、その各次数の係数はゼロでなければならない。すなわち

$$\frac{\alpha\hbar^2}{m}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}=0\to\alpha=\frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$$

$$-E - \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 = 0 \to E = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} = -\frac{me^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}. \tag{4}$$

得られたエネルギー E は基底状態のエネルギーの厳密な値で、α はボーア半径 $(4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2)$ の逆数になっている。

3. 同様に、$R(r)$ を r で微分して、$R'(r) = -2\alpha r\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$,$R''(r) = (-2\alpha+4\alpha^2r^2)\mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ を式 (1) に代入して整理すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(4\alpha^2r^2 - 6\alpha\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} = E. \tag{5}$$

式 (5) は r についての恒等式であるから、その各次数の係数はゼロでなければならない。しかし、定数項の係数ゼロはいいが、r^2 の係数、$1/r$ の係数はゼロにはならない。すなわち、基底状態の波動関数は $R(r) = \mathrm{e}^{-\alpha r^2}$ では微分方程式を満足しないことが分かる。このように、微分方程式の特徴はその解としての波動関数にも強い制限をもたらす。

4. 備考 : $R(r) = \alpha/r,$ (定数$\alpha > 0$) について，3 重積分のヤコビアンを考慮して，すなわち，$dxdydz = r^2\sin\theta drd\theta d\phi$ を考慮して，規格化積分を計算すると，

$$\int_0^\infty [R(r)]^2 r^2 dr \;\; = \;\; \alpha^2\int_0^\infty dr \to \infty \tag{6}$$

のように，無限大となる．すなわち，$R(r) = \alpha/r,$ (定数$\alpha > 0$) は波動関数の確率解釈を不可能にする．このように，波動関数の確率解釈を可能にするための条件として，波動関数は自乗積分可能でなければならない．