

3 中心力場のシュレディンガー方程式

3次元のシュレディンガー方程式で中心力（ポテンシャルが原点からの距離のみの関数）の場合を考える。方針は以下の通り。

1. **極座標** (r, θ, ϕ) でシュレディンガー方程式を表現
2. **変数分離** で (r, θ, ϕ) それぞれの微分方程式を導出
3. θ, ϕ の微分方程式が**角運動量**演算子で表記できることを確認
4. θ, ϕ の微分方程式を解き角運動量の固有値を求める（ポテンシャルに依らない）
5. r の微分方程式を解く（ポテンシャルに対する1次元問題）

3.1 3次元シュレディンガー方程式

時間に依存しないシュレディンガー方程式、空間3次元： $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 、 $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (73)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (74)$$

質量 μ (m は後ほど磁気量子数に使う)

$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = (-i\hbar\partial/\partial x, -i\hbar\partial/\partial y, -i\hbar\partial/\partial z)$ なので直交座標でのラプラシアン ∇^2 は

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi \quad (75)$$

である。一般のポテンシャルは x, y, z の3変数に依存する。

中心力：ポテンシャルが

$$r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (76)$$

にのみ依存する、つまり $V(\mathbf{r}) = V(r)$ 。

この場合、直交座標 (x, y, z) より極座標 (r, θ, ϕ) が便利なのでラプラシアンを極座標で表現する。

3.2 極座標とラプラシアン

直交座標 (x, y, z) の極座標 (r, θ, ϕ) 表示

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (77)$$

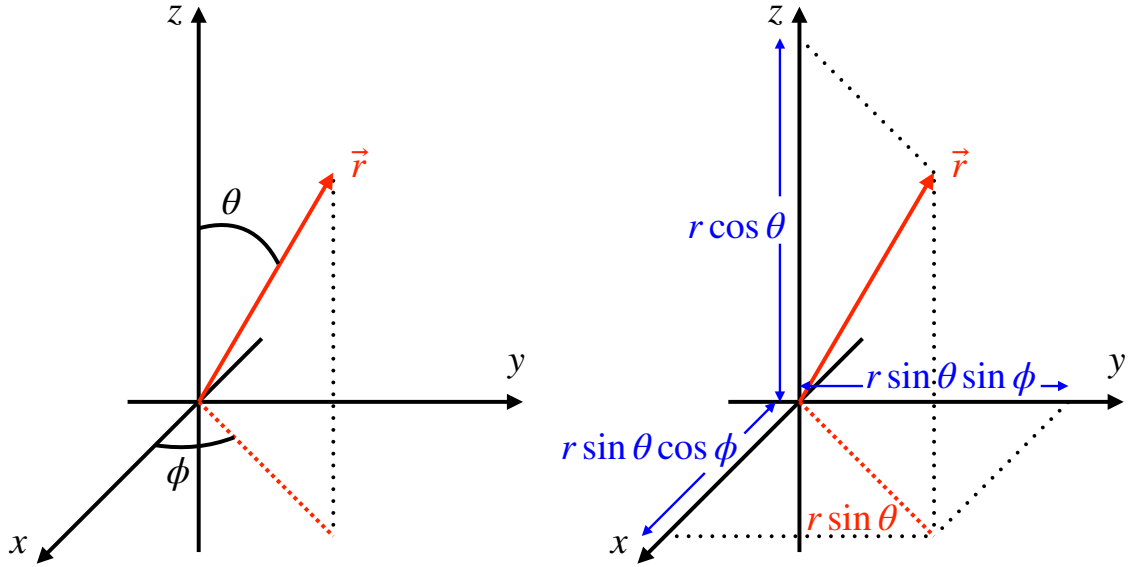


図 1: 3次元の極座標。

変数の範囲は

$$0 \leq r < +\infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (78)$$

極座標変数の直交座標表示

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad \tan \phi = \frac{y}{x} \quad (79)$$

以下ラプラシアン ∇^2 の極座標表示を求める。

必要な公式：

$$\frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} \quad (80)$$

手順 1：極座標変数 (r, θ, ϕ) の (x, y, z) 微分を求め一階微分を計算

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \\ &= \frac{1}{2r} 2x \\ &= \frac{x}{r} \\ &= \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial}{\partial x} \cos \theta &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} &= z \frac{\partial}{\partial x} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta}{\partial x}(-\sin \theta) &= z\left(-\frac{1}{2}\right)(x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} \frac{\partial}{\partial x} x^2 \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{1}{2} z(x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} 2x \\
-\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} &= -\frac{xz}{r^3} \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{xz}{r^3 \sin \theta} \\
&= \frac{r \sin \theta \cos \phi \cdot r \cos \theta}{r^3 \sin \theta} \\
&= \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}
\end{aligned}$$

のように計算し（他の成分および別解は HP の補足参照）

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \theta}{\partial x} & \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \theta}{\partial y} & \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \theta}{\partial z} & \frac{\partial \phi}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \\ \sin \theta \sin \phi & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \\ \cos \theta & -\frac{\sin \theta}{r} & 0 \end{pmatrix} \quad (81)$$

ただし以下に注意。

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} \neq \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)_{\theta,\phi}}$$

上の結果より、公式 (80) を使って一階微分が計算できる。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} f &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} f \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \\
\frac{\partial}{\partial y} f &= \dots, \quad \frac{\partial}{\partial z} f = \dots
\end{aligned}$$

手順 2：二階微分を計算

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} f &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\
&= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} f + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} f - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} f \right) + \dots \\
&= \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} f + \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} f + \frac{\cos \theta \sin \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} f \\
&\quad - \cos \phi \sin \phi \frac{-1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} f - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} f + \dots
\end{aligned}$$

ここで一階微分の項や $\frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi}$ のような項も出ること注意到。 $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ 、 $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ も同様に計算して全てを足すと（詳細は HP の補足参照、かなり長い）

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \quad (82)$$

となる。

手順3：一階微分と二階微分をまとめる

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) &= \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r}(rf) \\ &= \frac{\partial}{\partial r} \left(f + r \frac{\partial}{\partial r} f \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial r} f + \left(\frac{\partial}{\partial r} r \right) \frac{\partial}{\partial r} f + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} f \\ &= 2 \frac{\partial}{\partial r} f + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} f\end{aligned}$$

より

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \psi$$

とかける。ψを書かない略記に注意。同様に

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta f) &= \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \right) f + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} f \\ &= \cos \theta f + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} f\end{aligned}$$

より

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta f) &= \frac{\cos \theta}{\sin \theta} f + \frac{\partial}{\partial \theta} f \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) &= \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \psi\end{aligned}$$

であるので、極座標でのラプラシアンは

$$\nabla^2 \psi = \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)}_{\equiv \hat{A}\psi} + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \psi \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi \right]}_{\equiv \hat{B}\psi} \quad (83)$$

$$= \hat{A}\psi + \frac{1}{r^2} \hat{B}\psi \quad (84)$$

とかける。計量テンソルを使うと(83)が直接導出できる(HPの補足参照)。 \hat{A} は r のみに依存する演算子、 \hat{B} は θ, ϕ のみの演算子である。

3.3 変数分離

中心力の場合のシュレディンガー方程式(73)より

$$\begin{aligned}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= [E - V(r)]\psi(\mathbf{r}) \\ \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)]\psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

ラプラシアンを極座標で書き、波動関数を $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$ とすれば

$$\begin{aligned}\hat{A}[R(r)Y(\theta, \phi)] + \frac{1}{r^2}\hat{B}[R(r)Y(\theta, \phi)] &= -\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]R(r)Y(\theta, \phi) \\ Y(\theta, \phi)\hat{A}R(r) + \frac{R(r)}{r^2}\hat{B}Y(\theta, \phi) &= -\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]R(r)Y(\theta, \phi)\end{aligned}$$

両辺を $R(r)Y(\theta, \phi)$ で割り r^2 をかけると

$$\begin{aligned}\frac{r^2}{R(r)}\hat{A}R(r) + \frac{1}{Y(\theta, \phi)}\hat{B}Y(\theta, \phi) &= -\frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 \\ \frac{r^2}{R(r)}\hat{A}R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 &= -\frac{1}{Y(\theta, \phi)}\hat{B}Y(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (85)$$

となり、 r 依存の部分は左辺に、 θ, ϕ 依存の部分は右辺にまとまる。中心力 (V が θ と ϕ に依存しない) でなければポテンシャルが分離できない。両辺が常に一致するためには、これらは r **にも** θ, ϕ **にも依らない定数** でなければならない。この定数を λ とすると、 $R(r)$ に関する微分方程式 (**動径方向のシュレディンガー方程式**) は (変数が r のみなので偏微分は常微分に置き換える)

$$\begin{aligned}\frac{r^2}{R(r)}\hat{A}R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 &= \lambda \\ \frac{r^2}{rR(r)}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]r^2 &= \lambda \\ \frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - V(r)]rR(r) &= \frac{\lambda}{r^2}[rR(r)] \\ \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + [E - V(r)]rR(r) &= \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\lambda}{r^2}[rR(r)] \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + V(r)[rR(r)] + \frac{\hbar^2\lambda}{2\mu r^2}[rR(r)] &= E[rR(r)]\end{aligned}\quad (86)$$

となる。この方程式の特徴は

- $rR(r)$ を波動関数と思えば、1次元の問題の運動項、ポテンシャル項、遠心力項に対応する (ただし $0 \leq r < \infty$)。
- 定数 λ は角度 (θ, ϕ) 方向の方程式の解で決まる。
- 固有値 E と固有関数はポテンシャルに依存する。

λ を決めるために先に角度方向の計算を行う。