3.8 動径方向のシュレディンガー方程式

式 (86) に $\lambda = \ell(\ell+1)$ を代入すると

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[rR_\ell(r)] + V(r)[rR_\ell(r)] + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}[rR_\ell(r)] = E[rR_\ell(r)], \quad 0 \le r < \infty \tag{119}$$

となる。これが動径方向のシュレディンガー方程式である。

- ℓ：**方位量子数**
  角運動量の大きさとも呼ばれる $\leftarrow$ $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ の固有値 $\ell(\ell+1)\hbar^2 \sim$ 角運動量ベクトルの大きさ 2 乗
  整数値の ℓ を指定するのに、慣習で分光学的記法が使われる。

表 1: 分光学的記法

ℓ	0	1	2	3	4	$\cdots$
記法	s	p	d	f	g	$\cdots$

- 動径方程式 (119) 第 3 項は ℓ に依存する。
  ℓ の値に応じて固有関数が異なるため $R(r)$ に添字 ℓ を追加。
  固有エネルギー E は ℓ 毎に動径方程式を解いて求める。
  元のシュレディンガー方程式の解の波動関数は

  $$\psi_{\ell,m}(\boldsymbol{r}) = R_\ell(r)Y_\ell^m(\theta,\phi) \tag{120}$$

  で与えられる（他の量子数を表す添字がつく場合もある）。

- 動径方程式は磁気量子数 m に依存しない。
  異なる m に対する状態のエネルギーは同じ（**縮退**）。
  ある ℓ に対して $m = 0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm\ell$ なので合計 $2\ell+1$ 個の状態が縮退。
  $\leftarrow$ 回転対称性の帰結、問題（シュレディンガー方程式）を解かなくても示せる。

- 波動関数 $u_\ell(r) = rR_\ell(r)$ を定義すると（$\chi_\ell(r)$ と書く本も多い）

  $$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}u_\ell(r) + \left[V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u_\ell(r) = Eu_\ell(r) \tag{121}$$

  となる。これは 1 次元の量子力学で、ポテンシャルを $V(r)$+(遠心力) とした問題と同じ。
  遠心力項は符号が正、つまり常に斥力（HP の補足参照）。
  $r \to 0$ と $r \to \infty$ の**境界条件**を与えることで解が確定する。

$r \to 0$ での境界条件（発散はだめだが有限でも問題なさそう？）。
（仮定：ポテンシャルは $r \to 0$ で $V(r) \sim r^{-2+\epsilon} (\epsilon > 0)$ と振る舞う）
$\ell \neq 0$ のとき、$r \to 0$ では

$$|E| \ll \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}, \quad |V(r)| \ll \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{122}$$

となるので、式 (121) は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}u_\ell(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}u_\ell(r) = 0 \quad (r \to 0) \tag{123}$$

となる。波動関数の原点での振る舞いは、実数 s を用いて

$$u_\ell(r) \sim r^s \quad (r \to 0, \ell \neq 0) \tag{124}$$

とできる（スケール不変性から r のべき関数のみ許される）。ただし $x \to 0$ のとき

$$f(x) \sim x^s \quad \Leftrightarrow \quad f(x) = (\text{定数}) \times x^s + \mathcal{O}(x^{s+\epsilon}) \quad (\epsilon > 0) \tag{125}$$

と表記する。これより $r \to 0$ では

$$\begin{aligned} -\frac{d^2}{dr^2}r^s + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}r^s &= 0 \\ -s(s-1)r^{s-2} + \ell(\ell+1)r^{s-2} &= 0 \\ [-s(s-1) + \ell(\ell+1)]r^{s-2} &= 0 \\ s(s-1) &= \ell(\ell+1) \end{aligned}$$

この解は $s = \ell + 1$ または $s = -\ell$ であるが、ℓ が正なので（今 $\ell = 0$ を排除してあることに注意）$s = -\ell$ の解は波動関数が原点で発散するため不適。よって波動関数の原点での振る舞いは

$$u_\ell(r) \sim r^{\ell+1} \quad (r \to 0, \ell \neq 0) \tag{126}$$

つまり $r \to 0$ で波動関数はゼロになる：

$$u_\ell(0) = 0 \quad (\ell \neq 0) \tag{127}$$

$\ell = 0$ のとき、もし $u_0(0) = c \neq 0$ ならば元の波動関数は

$$\psi_{0,0}(\boldsymbol{r}) = R_0(r)Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{u_0(r)}{r}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \to \frac{c}{\sqrt{4\pi}}\frac{1}{r} \quad (r \to 0) \tag{128}$$

ここで（HP の補足参照）

$$\boldsymbol{\nabla}^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\boldsymbol{r}) \tag{129}$$

を用いると、$r \to 0$ でのシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_{0,0}(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(r)\right]\psi_{0,0}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{c}{\sqrt{4\pi}}[-4\pi\delta(\boldsymbol{r})] + V(r)\psi_{0,0}(\boldsymbol{r}) \quad (r \to 0) \tag{130}$$

となるが、第 1 項は $\psi_{0,0}(\boldsymbol{r}) \propto 1/r$ に比例する形になっておらず、解にならない（解は $\hat{H}\psi = E\psi$）。よって仮定が間違っており、

$$u_0(0) = 0 \tag{131}$$

が従う。以上より、境界条件をまとめると**任意の ℓ で動径波動関数 u_ℓ はゼロ：**

$$u_\ell(r) = rR_\ell(r) = 0 \quad (r \to 0) \tag{132}$$

この条件の下で (121) を解くことで動径波動関数が得られる。

$r \to \infty$ での境界条件：状況に応じて決まる

- $r \to \infty$ で $V(r) \to \infty$ の場合
  例）調和振動子 $V(r) \propto r^2$、無限に高い井戸
  全ての固有状態は**離散固有値**（とびとびの値）を持つ束縛状態、状態の規格化から

  $$u_\ell(r) \to 0 \quad (r \to \infty) \tag{133}$$

  が波動関数の境界条件となる（1 次元の問題と同じ）。波動関数の規格化は、条件 (114) より

  $$1 = \int_0^\infty dr\ r^2|R_\ell(r)|^2 = \int_0^\infty dr\ |u_\ell(r)|^2 \tag{134}$$

- $r \to \infty$ で $V(r) = 0$ の場合
  例）クーロンポテンシャル $V(r) \propto 1/r$
  $E < 0$ に解が存在する場合は束縛状態（離散固有値）で、波動関数は式 (133) に従う。
  全ての $E > 0$ に対して**連続固有値**を持つ散乱状態が存在、$r \to \infty$ の境界条件は無し。

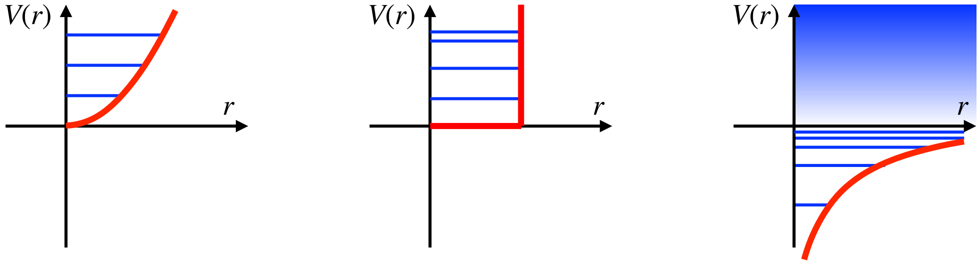

図 2: ポテンシャルと固有エネルギーの模式図。左：調和振動子ポテンシャル、中：無限に高い井戸型ポテンシャル、右：クーロンポテンシャル。

3.9 自由な 3 次元系

ポテンシャルが $V(r)=0$：相互作用なし、**自由粒子**の運動
$\ell=0$ のとき、式 (121) を用いると、$u_0(r)$ に対する微分方程式は

$$\frac{d^2}{dr^2}u_0(r)=-\frac{2\mu E}{\hbar^2}u_0(r) \tag{135}$$

となるので、一般解は

$$u_0(r)=A\sin(kr)+B\cos(kr),\quad k=\sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \tag{136}$$

となる。A、B は積分定数。$r\to 0$ の境界条件 (132) を満たすには $B=0$ とする必要があり、$u_0(r)=A\sin(kr)$ となる。散乱状態は規格化できないので A は決定できない。
$\ell\neq 0$ のとき、$R_\ell(r)$ の方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[rR_\ell(r)]+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}[rR_\ell(r)]=E[rR_\ell(r)]$$

で変数変換（z は通常 ξ で書かれる）

$$k^2=\frac{2\mu E}{\hbar^2},\quad z=kr \tag{137}$$

を行うと（z は無次元であることに注意）

$$\frac{d^2R_\ell(z)}{dz^2}+\frac{2}{z}\frac{dR_\ell(z)}{dz}+\left[1-\frac{\ell(\ell+1)}{z^2}\right]R_\ell(z)=0 \tag{138}$$

とできる。この微分方程式は級数展開で解くことができ、一般解は**球ベッセル関数** $j_\ell(z)$ と**球ノイマン関数** $n_\ell(z)$ の線型結合で与えられる：

$$R_\ell(r)=Cj_\ell(kr)+Dn_\ell(kr) \tag{139}$$

$$j_\ell(z)=(-z)^\ell\left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^\ell\left(\frac{\sin z}{z}\right),\quad n_\ell(z)=-(-z)^\ell\left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^\ell\left(\frac{\cos z}{z}\right) \tag{140}$$

$$j_0(z)=\frac{\sin z}{z},\quad n_0(z)=-\frac{\cos z}{z} \tag{141}$$

z の関数としてのプロットを図 3 に示す。特徴は

- z の関数として振動しながら振幅が小さくなる
- $z=kr$ より、r の関数としてみた場合の振動の周期は k に比例

式 (139) の $\ell=0$ の場合に $j_0(z)$ と $n_0(z)$ の具体形を代入すると

$$R_0(r)=C\frac{\sin(kr)}{kr}-D\frac{\cos(kr)}{kr}$$
$$u_0(r)=rR_0(r)=\frac{C}{k}\sin(kr)+\frac{-D}{k}\cos(kr)$$

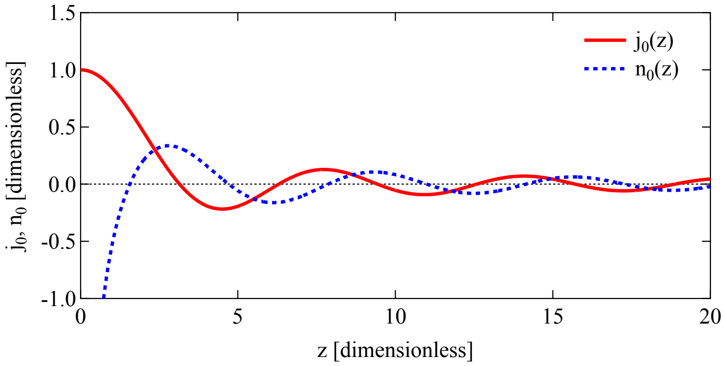

図 3: $\ell = 0$ の球ベッセル関数 $j_0(z)$ と球ノイマン関数 $n_0(z)$。

より、$A = C/k$、$B = -D/k$ とすれば (136) に一致。

$j_\ell(z)$ と $n_\ell(z)$ の $z \to 0$ $(r \to 0)$ のときの振る舞いを考える。

$$\left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right) z^n = \frac{1}{z} n z^{n-1} = n z^{n-2} \tag{142}$$

より、$z^{-1}(d/dz)$ は z のべきを 2 減らす作用をする。

$$\frac{\sin z}{z} = 1 - \frac{z^2}{3!} + \frac{z^4}{5!} + \cdots \tag{143}$$

は偶数べきのみを含んでおり、定数項は次の $z^{-1}(d/dz)$ が作用すると消えるため負のべきは現れず、

$$\left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^\ell \frac{\sin z}{z} = (\text{定数}) + \mathcal{O}(z^2) \tag{144}$$

となり、球ベッセル関数の漸近形として

$$j_\ell(z) = (-z)^\ell \left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^\ell \frac{\sin z}{z} \sim z^\ell \quad (z \to 0) \tag{145}$$

を得る。一方

$$\frac{\cos z}{z} = \frac{1}{z} - \frac{z}{2!} + \frac{z^3}{4!} + \cdots \tag{146}$$

であり、これは奇数べきのみを含むので

$$\left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^\ell \frac{\cos z}{z} = z^{-2\ell-1} + \mathcal{O}(z^{-2\ell+1}) \tag{147}$$

となり、球ノイマン関数の漸近形は

$$n_\ell(z) = -(-z)^\ell \left(\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^\ell \frac{\cos z}{z} \sim z^{-\ell-1} \quad (z \to 0) \tag{148}$$

となる。つまり $j_\ell(z)$ は原点での波動関数の境界条件（$u_\ell \sim r^{\ell+1}$ なら $R_\ell \sim u_\ell/r \sim r^\ell$）を満たしているが、$n_\ell(z)$ は原点で発散しており、境界条件を満たさない（ポテンシャルがある場合の散乱解の $r \to \infty$ を記述するときに必要）。

3.10　球対称井戸型ポテンシャル

３次元ポテンシャルの例として半径 b の無限に高い球対称井戸型ポテンシャルを考える。

$$V(r) = \begin{cases} 0 & (0 \le r \le b) \\ \infty & (b < r) \end{cases} \tag{149}$$

井戸の中 $(0 \le r \le b)$ のシュレディンガー方程式は $V(r) = 0$ なので前節の結果が使える。動径波動関数は原点での境界条件（$rR_\ell(r)|_{r\to 0} = 0$）を満たす球ベッセル関数を使って

$$R_\ell(r) = Aj_\ell(kr), \quad (0 \le r \le b) \tag{150}$$

と書ける。ここで $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$ で、規格化定数 A は条件 (134) から決定できる。

井戸の外側 $(b < r)$ ではポテンシャルが無限大なので、存在確率は 0 になり波動関数は 0 でなければならない。波動関数の連続性から、井戸の端（$r = b$）での境界条件は

$$R_\ell(b) = 0 \tag{151}$$

となる（$b \ne 0$ であれば $u_\ell(b) = 0$ と $R_\ell(b) = 0$ は等価）。境界条件が 2 つ（$r = 0$ と $r = b$）与えられると**離散固有値**を持つ束縛状態が解になる。

球ベッセル関数は振動関数：$j_\ell(z)$ の零点（$j_\ell(z) = 0$ となる z の値）を $z_{n,\ell}$（n は z が小さい方から順に零点をラベルする添字）とする。
境界条件 (151) を満たすには零点が井戸の端 $r = b$ に一致すれば良いので、解の条件は

$$kb = z_{n,\ell}$$

を満たす k が解になる。固有エネルギーに直すと

$$E_{n,\ell} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 z_{n,\ell}^2}{2\mu b^2} \tag{152}$$

となる。