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：$\boldsymbol{r} = (x, y, z)$、$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{73}$$

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

質量 μ（m は後ほど磁気量子数に使う）

$\hat{\boldsymbol{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z) = (-i\hbar\partial/\partial x, -i\hbar\partial/\partial y, -i\hbar\partial/\partial z)$ であり直交座標でのラプラシアン $\boldsymbol{\nabla}^2$ は

$$\boldsymbol{\nabla}^2\psi = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi \tag{75}$$

一般のポテンシャルは x, y, z の3変数に依存。
中心力：ポテンシャルが

$$r = |\boldsymbol{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{76}$$

にのみ依存、つまり $V(\boldsymbol{r}) = V(r)$。
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

$$x = r\sin\theta\cos\phi, \quad y = r\sin\theta\sin\phi, \quad z = r\cos\theta \tag{77}$$

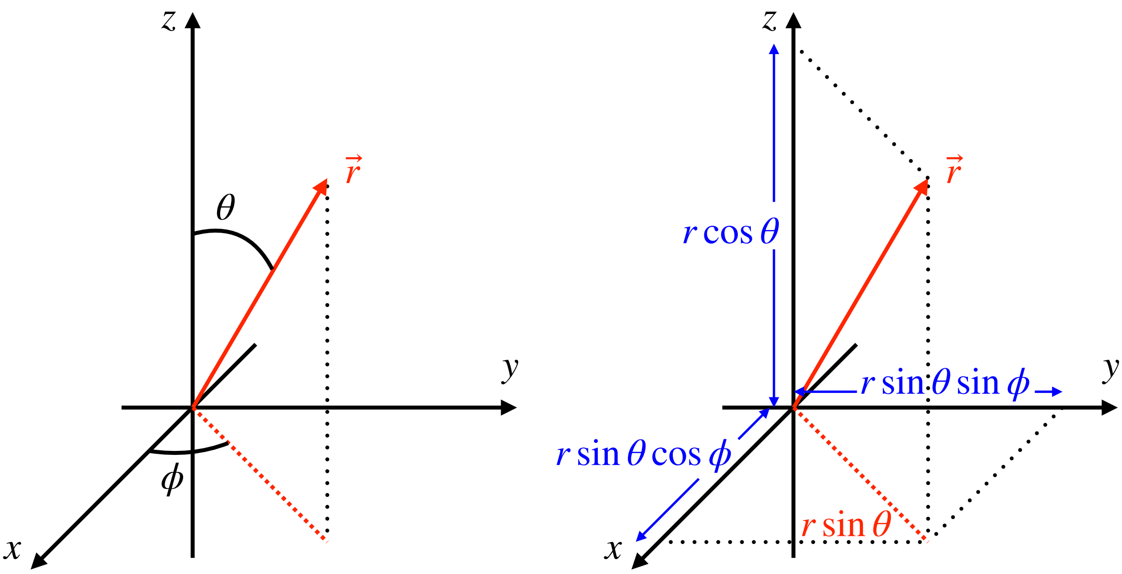

図 2: 3 次元の極座標。

変数の範囲は

$$0 \leq r < +\infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi \tag{78}$$

極座標変数の直交座標表示

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

以下ラプラシアン $\boldsymbol{\nabla}^2$ の極座標表示を求める。
必要な公式：

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

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

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

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

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

のように計算し（他の成分および別解は HP の補足参照）

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

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。

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

$$
\frac{\partial}{\partial y}f = \cdots, \qquad \frac{\partial}{\partial z}f = \cdots
$$

手順 2：二階微分を計算

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

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に注意。$\frac{\partial^2}{\partial y^2}$、$\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 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）

$$
\boldsymbol{\nabla}^2\psi = \frac{\partial^2}{\partial r^2}\psi + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\psi + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\psi + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\psi + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\psi \tag{82}
$$

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（ψ を書かない略記に注意）

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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）

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

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 $0 \le r < \infty$）。
- 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。