2 中心ポテンシャルにおける3次元空間での Schrödinger 方程式

「中心ポテンシャル」$\ldots V(\vec{r}) = V(r)$
(中心 r=0 からの距離のみの関数) $\Rightarrow$ Schrödinger 方程式:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1}$$

ただし、$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ は Laplace 演算子 と呼ばれている。

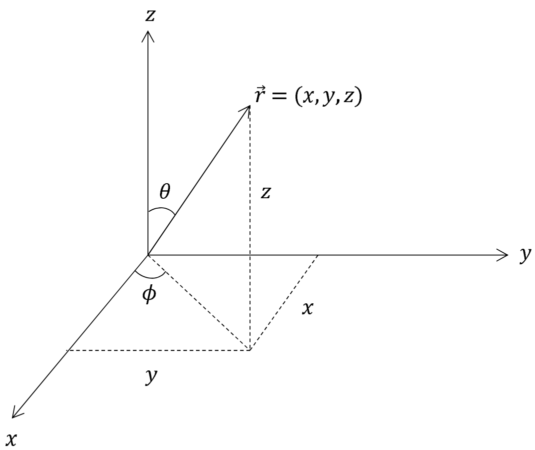
ここで、具体的にクーロンポテンシャルを考える。つまり、電子 (電荷 -e, 質量 m) が原子核のクーロンポテンシャルの中で運動し、電子がそのポテンシャルに束縛される。この束縛状態を原子と呼ぶ。

$$\begin{aligned}
V_c(r) &= -\frac{Ze^2}{r} \text{ (Coulomb potential)} \\
Z &= \text{atomic number} \\
\frac{e^2}{\hbar c} &\equiv \alpha = \frac{1}{137} \quad \text{(fine structure constant)} \\
\hbar c &= 197.3288\,\mathrm{MeV}\cdot\mathrm{fm} \qquad (\hbar = \frac{h}{2\pi}) \\
mc^2 &= 0.51\,\mathrm{MeV}.
\end{aligned}$$

ただし、原子・原子核の世界で便利な単位を使う：

- エネルギー： 1 MeV $= 1.6 \times 10^{-13}$ J
- 長さ： 1 fm (femtometer) $= 10^{-15}$ m

Schrödinger 方程式を極座標系で表す:



$$x = r \sin\Theta \cos\Phi\,, \qquad y = r \sin\Theta \sin\Phi\,, \qquad z = r \cos\Theta$$

その逆の関係式は

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\,, \qquad \tan\Theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\,, \qquad \tan\Phi = \frac{y}{x}$$

それを使って、次の計算できる：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\Theta}{\partial x} &= \cos^2\Theta\,\frac{\partial\tan\Theta}{\partial x} = \cos^2\Theta\frac{x}{z\sqrt{x^2+y^2}} = \frac{1}{r}\cos\Theta\cos\Phi \\
\frac{\partial\Theta}{\partial y} &= \cos^2\Theta\,\frac{y}{z\sqrt{x^2+y^2}} = \frac{1}{r}\cos\Theta\sin\Phi \\
\frac{\partial\Theta}{\partial z} &= \cos^2\Theta\,\frac{-\sqrt{x^2+y^2}}{z^2} = -\frac{1}{r}\sin\Theta
\end{aligned} \tag{2}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial x} &= \cos^2\Phi \ \frac{-y}{x^2} = -\frac{1}{r}\frac{\sin\Phi}{\sin\Theta} \\
\frac{\partial \Phi}{\partial y} &= \cos^2\Phi \ \frac{1}{x} = \frac{1}{r}\frac{\cos\Phi}{\sin\Theta} \\
\frac{\partial \Phi}{\partial z} &= 0 \qquad (3)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{x}{r} = \sin\Theta\cos\Phi \\
\frac{\partial r}{\partial y} &= \frac{y}{r} = \sin\Theta\sin\Phi \\
\frac{\partial r}{\partial z} &= \cos\Theta \qquad (4)
\end{aligned}
$$

従って、x, y, z についての微分を極座標を使って次のように表すことができる：

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \Theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{\partial \Phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \Phi} \\
&= \sin\Theta\cos\Phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\Theta\cos\Phi\frac{\partial}{\partial\Theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\Phi}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Phi} \qquad (5) \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \Theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{\partial \Phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial \Phi} \\
&= \sin\Theta\sin\Phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\Theta\sin\Phi\frac{\partial}{\partial\Theta} + \frac{1}{r}\frac{\cos\Phi}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Phi} \qquad (6) \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \Theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{\partial \Phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \Phi} \\
&= \cos\Theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta} \qquad (7)
\end{aligned}
$$

また、上式を使って x, y, z について2次の微分も計算できる：

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial x} = \left(\sin\Theta\cos\Phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\Theta\cos\Phi\frac{\partial}{\partial\Theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\Phi}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Phi}\right) \\
&\times \left(\sin\Theta\cos\Phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\Theta\cos\Phi\frac{\partial}{\partial\Theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\Phi}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Phi}\right) \\
&= \ldots
\end{aligned}$$

(y, z についても同様.) この計算は練習問題として是非やって見て下さい。ここでその結果をまとめることにする：

<u>結果</u>：Laplace 演算子 (Δ) を極座標系で表すと

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{A(\Theta,\Phi)}{r^2}, \qquad \text{where} \tag{8}$$

$$A \equiv \frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta\frac{\partial}{\partial\Theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial\Phi^2} \tag{9}$$

この Δ を Schrödinger 方程式 (1) に代入すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{A(\Theta,\Phi)}{r^2}\right]\psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \tag{10}$$

変数分離：先ず, 変数 r を分類してみる。

$$\psi(\vec{r}) \equiv R(r)\cdot Y(\Theta,\Phi)$$

それを Schrödinger 方程式 (10) に代入し、左から r^2 をかけると、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + A(\Theta,\Phi)\right] + r^2\left(V(r) - E\right)\right\}R(r)\,Y(\Theta,\Phi) = 0$$

更に、左から $\frac{1}{R(r)\,Y(\Theta,\Phi)}$ をかけると、

$$\frac{1}{R}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)\right) + r^2\left(V(r) - E\right) = \frac{1}{Y}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)A(\Theta,\Phi)Y$$

この式の左辺は r のみの関数、右辺は Θ, Φ のみの関数 $\Rightarrow$ 左辺も右辺も同じ定数でなければならない：

$$\text{left hand side} = \text{right hand side} = \text{constant} \equiv \left(\frac{-\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m} \right).$$

ただし、ℓ この時点で無次元の未定の数である。結局、変数分類した後の Schrödinger 方程式は次の 2 つの方程式になる：

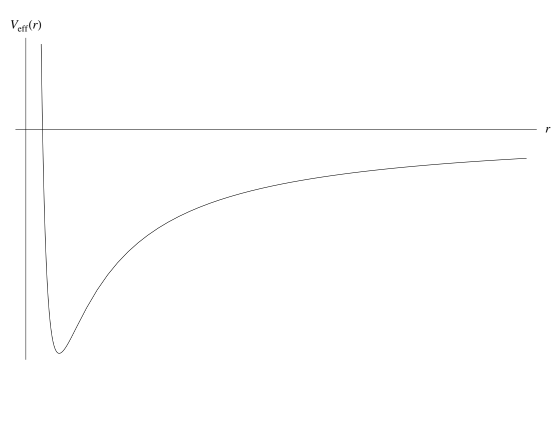
$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left(V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}\right)R(r) = E\,R(r) \qquad (11)$$

$$-A(\Theta,\Phi)Y(\Theta,\Phi) = \ell(\ell+1)Y(\Theta,\Phi) \qquad (12)$$

式 (11) は r のみについての方程式で、ポテンシャル $V(r)$ に依存する。式 (12) は Θ, Φ のみの方程式で、ポテンシャル $V(r)$ に依存しないので、一回解くと色々な問題に適用できる。
(11) 式には、次の「有効ポテンシャル」が表れる:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \qquad (13)$$

例えば、$V(r) =$ クーロンポテンシャルの場合:



「有効ポテンシャル」の第2項　$\ell(\ell+1)\hbar^2/(2mr^2)$ の物理的意味について考える：古典力学では、等速円運動 (半径 r) のときに、遠心力の大きさは次式で与えられる：

$$F_c = \frac{mv^2}{r} = \frac{(mvr)^2}{r^3 m} = \frac{L^2}{mr^3} = \frac{-\partial}{\partial r}\left(\frac{L^2}{2mr^2}\right)$$

ここは、$L = pr = mvr$ は角運動量の大きさ（定数)である。以上から、古典力学の「遠心力ポテンシャル」$= \frac{L^2}{2mr^2}$. 従って、量子力学では, 式 (13) から

$$\ell(\ell+1)\hbar^2 \equiv \vec{L}^2 \ \ (??) \tag{14}$$

のような対応関係は予想できる。しかし、上式の左辺は普通の数であるが、右辺 ($\vec{L}^2$) は量子力学では演算子であるので、このままでは意味がない。
式 (12) から、$\ell(\ell+1)\hbar^2$ は演算子 $-A(\Theta,\Phi)\hbar^2$ の個有値で定義されているので、 (14) ではなく、次式は予想できる：

$$-A(\Theta,\Phi)\hbar^2 \equiv \vec{L}^2 \ \ (??) \tag{15}$$

即ち、演算子 $-A(\Theta,\Phi)\hbar^2$ [式 (9) に参照] が角運動量演算子の二乗であることは予想できる。これを次の計算で具体的に確かめることができる。

軌道角運動量の演算子:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$$

x, y, z 成分ごとに書くと、

$$\begin{aligned} L_1 &= -i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) & (16) \\ L_2 &= -i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) & (17) \\ L_3 &= -i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) & (18) \end{aligned}$$

ここで以前計算した式 (5), (6), (7) を使って、x, y, z についての微分を極座標で表すことができ、演算子

$$\vec{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$$

も極座標で表すことができる。この計算も練習問題として是非やって見て下さい。ここでその計算の結果をまとめる：

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \hbar^2 \left[-\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} - \cot\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} - \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] \\ &= \hbar^2 \left[-\frac{1}{\sin\Theta}\frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\sin\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) - \frac{1}{\sin^2\Theta}\frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] & (19) \\ &= -\hbar^2 A \end{aligned}$$

従って、式 (15) が成り立つことが分かる。それを使って、式 (12) は次のように表される：

$$\vec{L}^2 \, Y(\Theta, \Phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \, Y(\Theta, \Phi) \tag{20}$$

この微分方程式の解 $Y(\Theta, \Phi)$ は球面関数と呼ばれている。

球面関数 $Y(\Theta,\Phi)$ を求める

球面関数 $Y(\Theta,\Phi)$ の微分方程式は式 (20) で与えら、角運動量二乗の演算子は式 (19) である。
ここで再び変数分類の方法を使う：

$$Y(\Theta,\Phi) \equiv P(\Theta)Q(\Phi) \tag{21}$$

それを式 (20) に代入し、両面を $Y(\Theta,\Phi)$ で割り算する。「Θ のみの関数 $=\Phi$ のみの関数 $=$ 定数[1] $\equiv -m^2$」の条件から先ず関数 $Q(\Phi)$ が簡単に決まる：

$$\frac{\partial^2 Q(\Phi)}{\partial \Phi^2} = -m^2 Q(\Phi) \Rightarrow Q(\Phi) = e^{im\Phi} \tag{22}$$

ただし、波動関数は一価の関数となるために、$Q(\Phi+2\pi) = Q(\Phi)$ から $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ が分る。従って、球面関数が

$$Y(\Theta,\Phi) \equiv Y_{\ell,m}(\Theta,\Phi) = P_{\ell,m}(\Theta)e^{im\Phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots) \tag{23}$$

となるが、それは $\vec{L}^2$ の固有関数だけでなく、 $L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\Phi}$ の固有関数でもある! L_z の固有値は $m\hbar$ である:

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{\ell,m}(\Theta,\Phi) &= \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}(\Theta,\Phi) \\ L_z Y_{\ell,m}(\Theta,\Phi) &= m\hbar Y_{\ell,m}(\Theta,\Phi) \end{aligned} \tag{24}$$

量子力学では、演算子 $\vec{L}^2$ と L_i $(i = 1,2,3)$ は可換であるので、$Y_{\ell m}$ は $\vec{L}^2$ および L_3 の同時固有関数である[2]。しかし、演算子 L_3 は他の成分 (L_1, L_2) に可換でないため、$Y_{\ell m}$ は L_1, L_2 の固有関数ではない。即ち、量子力学では角運動量の大きさ $(\vec{L}^2)$ お

---

[1] ここの m は定数（Θ,Φ に依存しない）であり、電子の質量に関係ないことに注意する。

[2] 演算子 A, B の交換関係 $[A,B]$ は $[A,B] = AB - BA$ で定義されている。式 (16), (19), (18) を使って

$$[L_1, L_2] = i\hbar L_3\,, \quad [L_2, L_3] = i\hbar L_1\,, \quad [L_3, L_1] = i\hbar L_2$$

を確認できる。

よび1つの成分 (例えば L_3) を知ることができるが、同時にその他の成分 (L_1, L_2) を知ることができない ($\Rightarrow$ 不確定性が生じる)。
式 (23) の関数 $P_{\ell m}(\Theta)$ についての微分方程式も解くことができるが、ここで結果だけまとめる。（具体的な計算について量子力学の教科書に参照。）

- 関数 $P_{\ell m}(\Theta)$ はどこにも発散しないために、定数 ℓ は整数でなければならない：

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots \tag{25}$$

- 同様の理由のため、定数 m は次の値をとることができる：

$$m = -\ell, -\ell + 1, \ldots \ell - 1, \ell \tag{26}$$

即ち、量子力学では角運動量の大きさも、その z 成分も量子化され、上式の離散的な値しかとれない。
ここで $\ell = 0, 1, 2$ の球面関数の具体的な形をまとめる：

Table 2.1 Orbital angular momentum eigenfunctions.

$$Y_{0,0} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}$$

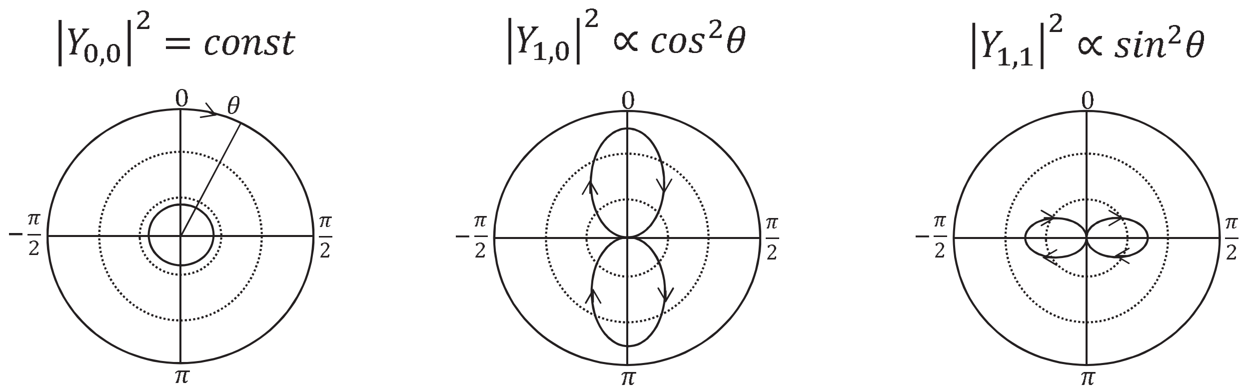
$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$$Y_{2,\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta \, \mathrm{e}^{\pm \mathrm{i}\phi}$$

$$Y_{2,\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, \mathrm{e}^{\pm 2\mathrm{i}\phi}$$

$$\text{Normalisation: } \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |Y_{l,m}|^2 \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\phi = 1$$

球面関数の二乗 $|Y_{\ell,m}(\Theta, \Phi)|^2$ を2次元平面で表すために、次の polar plot の方法を使う：各値 Θ に対して、原点から距離 $|Y_{\ell,m}|^2$ をもつ点を記入する。最後に、全ての点を曲線でつなげる。



球面関数のパリティー:

パリティー変換は次の変換である： $\vec{r} \to -\vec{r}$. 極座標系で表すと、

$$\begin{aligned} \Theta &\to \pi - \Theta \\ \Phi &\to \Phi + \pi \end{aligned}$$

そのときに、球面関数は次のように変換する：

$$Y_{lm}(\Theta,\Phi) \to Y_{lm}(\pi-\Theta,\Phi+\pi) = (-1)^l Y_{lm}(\Theta,\Phi)$$

従って、ℓ = 偶数のときに、電子の波動関数は偶関数であり、「パリティー $P = +1$である」という。$\ell =$ 奇数のときに、電子の波動関数は奇関数であり、「パリティー $P = -1$である」という。

- l=0,2,4,... の場合： $P = +1$ (パリティーは正)
- l=1,3,5,... の場合： $P = -1$ (パリティーは負)