水素様原子に対するシュレディンガー方程式のフーリエ変換の導出

adhara*

2018 年 3 月 11 日

1　はじめに

本ノートではフォックの解法に用いるために、水素様原子に対するシュレディンガー方程式のフーリエ変換によって得られる方程式を導出する。ただし、本ノートの実質的な内容はクーロンポテンシャル $\frac{1}{x}$ のフーリエ変換の導出である。

まずは D 次元水素原子の問題設定について簡単に整理しておく。

* Twitter @adhara_mathphys

■フォックの解法

フォックの解法は水素様原子のハミルトニアン、

$$H = -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 x} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{x} \tag{1}$$

に対するシュレディンガー方程式

$$\left\{ \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{x} - E \right\} \psi(\boldsymbol{x}) = 0 \tag{2}$$

をフーリエ変換し、運動量表示の波動関数を考えることを特徴とする。

本ノートではフォックの解法を D 次元に拡張した問題を解く。（D 次元に拡張したものもここではフォックの解法と呼ぶ。）この方法は Bander と Itzykson のレビュー論文で紹介されている。

■D 次元の問題の定義

一般の D 次元（$D \geq 2$）の水素様原子における電子のハミルトニアンの束縛状態エネルギースペクトルを求める問題を考える。すなわち、ハミルトニアン中のラプラシアン Δ や $\frac{1}{x}$ を

$$\Delta = \sum_{i=1}^{D} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2},\ x = \sqrt{\sum_{i=1}^{D} x_i^2} \tag{3}$$

に読み替えた固有値問題を考える。ただし $\frac{1}{x}$ というポテンシャルは $D=3$ 以外ではガウスの法則を満たさないので、電荷相互作用由来のポテンシャルとは言い難い。フーリエ変換も D 次元で行う。

2　導出

2.1　簡単な準備

関数 $\psi(\boldsymbol{x})$ のフーリエ変換を

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) &:= F\left[\psi(\boldsymbol{x})\right](\boldsymbol{p}) \\ &:= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ \psi(\boldsymbol{x})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right) \end{aligned} \tag{4}$$

で定義する。このとき逆フーリエ変換は、

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{x}) &= F^{-1}\left[\psi(\boldsymbol{p})\right](\boldsymbol{x}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}\ \tilde{\psi}(\boldsymbol{p})\exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right) \end{aligned} \tag{5}$$

で与えられる。

積のフーリエ変換は畳み込み積分となる。

$$\begin{aligned}F[f(\boldsymbol{x})g(\boldsymbol{x})](\boldsymbol{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ f(\boldsymbol{x})g(\boldsymbol{x})\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}'\ \tilde{f}(\boldsymbol{p}')\tilde{g}(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \end{aligned} \tag{6}$$

ラプラシアンを作用させた波動関数についてのフーリエ変換は、

$$
\begin{aligned}
F\left[\Delta\psi(\boldsymbol{x})\right](\boldsymbol{p}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right)\Delta\psi(\boldsymbol{x}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{D}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right) \\
&\times \int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}'\ \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}')\Delta\left\{\exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}'\right)\right\} \\
&= -\frac{1}{\hbar^2}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{D}}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right) \\
&\times \int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}'\ \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}')\boldsymbol{p}'^2\exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}'\right) \\
&= -\frac{1}{\hbar^2}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}'\ \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}')\boldsymbol{p}'^2\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \\
&= -\frac{\boldsymbol{p}^2}{\hbar^2}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) \qquad (7)
\end{aligned}
$$

となる。

2.2　1/x のフーリエ変換

この小節では 1_x のフーリエ変換を求める。多くの教科書で $D=2,3$ の場合は出てくるが、一般の次元の場合は頻出というほどではないと思う。

$$
\begin{aligned}
&F\left[\frac{1}{x}\right](\boldsymbol{p}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}} \int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}} \int_{S^{D-1}} d\Omega_{D-1} \int_0^\infty x^{D-1} dx\ \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} xp\cos\theta_{D-2}\right)
\end{aligned} \tag{8}
$$

ここで、極座標への変数変換をしており、

$$
0 \leq \theta_0 < 2\pi,\ 0 \leq \theta_i < \pi\ (i = 1, 2, \cdots D-2)
$$

である。角度部分の測度は

$$
d\Omega_{D-1} = \prod_{i=0}^{D-2} \{d\theta_i (\sin\theta_i)^i\} \tag{9}
$$

である。角度部分の積分では単位超球(多様体としては S^{D-1})の表面積 S_{D-1} が得られる。

$$
\int_{S^{D-1}} d\Omega_{D-1} = S_{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)} \tag{10}
$$

式 8 をさらに展開すると、

$$
\begin{aligned}
&F\left[\psi(\boldsymbol{x})\right](\boldsymbol{p}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}} \int_{S^{D-2}} d\Omega_{D-2} \int_0^{\pi} d\theta_{D-2} \ \left(\sin\theta_{D-2}\right)^{D-2} \\
&\times \int_0^{\infty} x^{D-2} dx \ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} xp\cos\theta_{D-2}\right) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}} S_{D-2} \int_0^{\pi} d\theta_{D-2} \ \left(\sin\theta_{D-2}\right)^{D-2} \\
&\times \int_0^{\infty} x^{D-2} dx \ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} xp\cos\theta_{D-2}\right)
\end{aligned}
\tag{11}
$$

ν 次のベッセル関数（$\nu > -\frac{1}{2}$）の表式、

$$
J_\nu(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \left(\frac{x}{2}\right)^{\nu} \int_0^{\pi} d\theta \ e^{-ix\cos\theta} \left(\sin\theta\right)^{2\nu}
\tag{12}
$$

を用いると、

$$\begin{aligned}
&\int_0^{\pi} d\theta_{D-2} \left(\sin\theta_{D-2}\right)^{D-2} \int_0^{\infty} x^{D-2} dx \;\; \exp\left(-\frac{i}{\hbar} xp\cos\theta_{D-2}\right) \\
&= \int_0^{\infty} x^{D-2} dx \;\; \left(\frac{xp/\hbar}{2}\right)^{-\frac{D-2}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} J_{\frac{D-2}{2}}\left(xp/\hbar\right) \Gamma\left(\frac{D-2}{2} + \frac{1}{2}\right) \\
&= \Gamma\left(\frac{D}{2} - \frac{1}{2}\right) \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\hbar}{p}\right)^{\frac{D-2}{2}} \int_0^{\infty} dx \;\, x^{\frac{D-2}{2}} J_{\frac{D-2}{2}}\left(xp/\hbar\right) \\
&= \Gamma\left(\frac{D}{2} - \frac{1}{2}\right) \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar}{p}\right)^{D-1} 2^{\frac{D-2}{2}} \int_0^{\infty} dx \;\, x^{\frac{D-2}{2}} J_{\frac{D-2}{2}}\left(x\right)
\end{aligned} \tag{13}$$

と変形できる。したがって、

$$\int_0^{\infty} dx \;\, x^{\frac{D-2}{2}} J_{\frac{D-2}{2}}\left(x\right) \tag{14}$$

を計算することに帰着する。

2.2.1　積分 $\int_0^{\infty} dx \;\, x^{\nu} J_{\nu}\left(x\right)$ の計算

この積分は実はそのままでは収束しないので、

$$I_{\nu} := \lim_{\epsilon\to+0} \int_0^{\infty} dx \;\, e^{-\epsilon x} x^{\nu} J_{\nu}\left(x\right) \tag{15}$$

を計算する必要がある。これは $\frac{1}{x}$ を湯川型ポテンシャル $\frac{e^{-\epsilon x}}{x}$ にして、最後に $\epsilon \to 0$ とすることと同義の操作である。以下

この操作をするものとする。

部分積分法により、

$$
\begin{aligned}
I_\nu =& \lim_{\epsilon \to +0} \left[\frac{1}{\nu+1} x^{\nu+1} J_\nu(x) e^{-\epsilon_x} \right]_0^\infty \\
&- \frac{1}{\nu+1} \lim_{\epsilon \to +0} \int_0^\infty dx\ x^{\nu+1} \left\{ J'_\nu(x) e^{-\epsilon x} - \epsilon J_\nu(x) e^{-\epsilon x} \right\} \\
=& \frac{1}{\nu+1} \lim_{\epsilon \to +0} \int_0^\infty dx\ x^{\nu+1} J'_\nu(x) e^{-\epsilon x} \qquad (16)
\end{aligned}
$$

となるが、ベッセル関数の次数に関する漸化式

$$
J_{\nu+1}(x) = \frac{\nu}{x} J_\nu(x) - J'_\nu(x) \qquad (17)
$$

を用いれば、積分に関する漸化式、

$$
\begin{aligned}
I_\nu &= \frac{1}{\nu+1} \left(I_{\nu+1} - \nu I_\nu \right) \\
I_{\nu+1} &= (2\nu+1) I_\nu \qquad (18)
\end{aligned}
$$

が求まる。今回の問題に必要な ν は整数か半整数であるから、I_0 と $I_{1/2}$ がわかれば良いことになる。

■$I_{1/2}$ の計算

球ベッセル関数が初等関数で表される事実、

$$
j_0(x) := \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{1/2}(x) = \frac{\sin x}{x} \qquad (19)
$$

を用いると、

$$J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin x}{\sqrt{x}} \tag{20}$$

となるので、

$$I_{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lim_{\epsilon \to +0} \int_0^\infty e^{-\epsilon x} \sin x = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tag{21}$$

となる。

■I_0 の計算

Abramowitz and Stegun にのっている、

$$J_0(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dt \ \sin(x \cosh t) \tag{22}$$

を用いるのが便利である。

これを利用すると、

$$
\begin{aligned}
I_0 &= \frac{2}{\pi}\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dx\ e^{-\epsilon x}\int_0^\infty dt\ \ \sin(x\cosh t)\\
&= \frac{2}{\pi}\lim_{\epsilon\to+0}\int_0^\infty dt\ \ \left[-\frac{1}{\cosh t}\cos(x\cosh t)e^{-\epsilon x}\right]_0^\infty\\
&= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dt\ \frac{1}{\cosh t}\\
&= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dt\ \frac{\cosh t}{\cosh^2 t}\\
&= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dt\ \frac{(\sinh t)'}{1+\sinh^2 t}\\
&= \frac{i}{\pi}\int_0^\infty dt\ \left\{\frac{(\sinh t)'}{\sinh t+i}-\frac{(\sinh t)'}{\sinh t-i}\right\}\\
&= \frac{i}{\pi}\left[\mathrm{Log}\left(\frac{\sinh t+i}{\sinh t-i}\right)\right]_0^\infty
\end{aligned}
\tag{23}
$$

となる。上記対数関数は複素領域に拡張されたものであり、ブランチカットが実軸の負の部分に入っているものとする。すると、

$$
\lim_{t\to\infty}\mathrm{Log}\left(\frac{\sinh t+i}{\sinh t-i}\right)=0 \tag{24}
$$

$$
\lim_{t\to+0}\mathrm{Log}\left(\frac{\sinh t+i}{\sinh t-i}\right)=\mathrm{Log}(e^{i\pi/2}/e^{-i\pi/2})=i\pi \tag{25}
$$

と評価できるので、

$$
I_0=\frac{i}{\pi}(0-i\pi)=1 \tag{26}
$$

となる。

■I_ν の計算に戻る。

　漸化式を用いると、n を非負整数として、

$$\begin{aligned} I_n &= (2n-1)!!I_0 \\ &= (2n-1)!! \end{aligned} \tag{27}$$

$$\begin{aligned} I_{n+\frac{1}{2}} &= (2n)!!I_{\frac{1}{2}} \\ &= (2n)!!\sqrt{\frac{2}{\pi}} \end{aligned} \tag{28}$$

のようになる。ただし $(-1)!! = 0!! = 1$ としてある。

2.2.2　$\frac{1}{x}$ のフーリエ変換に戻る

　$\frac{1}{x}$ のフーリエ変換は I_ν を用いて、

$$F\left[\frac{1}{x}\right](\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}} S_{D-2}\pi^{\frac{1}{2}}\Gamma\left(\frac{D}{2}-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\hbar}{p}\right)^{D-1} I_{\frac{D-2}{2}} 2^{\frac{D-2}{2}} \tag{29}$$

となる。ここで、$S_{D-2} = \frac{2\pi^{\frac{D-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{D-1}{2}\right)}$ となること、および $n \geq 1$ が整数のとき、

$$I_{n-1} = (2n-3)!! = \frac{2^{n-1}}{\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{2n-1}{2}\right)$$

$$I_{n-\frac{1}{2}} = (2n-2)!!\sqrt{\frac{2}{\pi}} = \frac{2^{n-\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi}}\Gamma(n)$$

となることを用いれば、

$$F\left[\frac{1}{x}\right](\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}}\pi^{\frac{D-1}{2}}\Gamma\left(\frac{D-1}{2}\right)\left(\frac{2\hbar}{p}\right)^{D-1} \tag{30}$$

を得る。

2.3 最終結果

以上を合わせると、

$$\left\{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e} - E\right\}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = \frac{\kappa}{\pi S_{D-2}\hbar}\int d\boldsymbol{p}' \frac{\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}')}{|\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'|^{D-1}} \tag{31}$$

を得る。