水素様原子の放物線座標による変数分離解法

adhara*

2016 年 12 月 23 日

1　はじめに

水素様原子に対するシュレディンガー方程式、

$$H\Psi(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

の放物線座標による変数分離解を求める。ここで、Z は原子の価数である。また、m_e は正確には電子そのものの質量というよりは換算質量であるべきである。以下、

$$\kappa = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \tag{2}$$

* Twitter @adhara_mathphys

とする。

中心力ポテンシャルの問題なので、球座標表示 (r, θ, ϕ) で変数分離することを通常は考えるが、クーロンポテンシャルの問題では放物線座標によって、分離することが可能である。クーロンポテンシャルの問題では球対称性に由来する縮退数以上の高度な縮退が見られるが、この原因は、二種類の変数分離方法があることと関係している。

今回の解法は Schiff の本をとくに参照している。

2　シュレディンガー方程式の放物線座標表示

放物線座標は三次元空間中の曲線直交座標の一種である。

$$
\begin{aligned}
x_1 &= (\lambda_1 \lambda_2)^{\frac{1}{2}} \cos\phi \\
x_2 &= (\lambda_1 \lambda_2)^{\frac{1}{2}} \sin\phi \\
x_3 &= \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2}
\end{aligned} \tag{3}
$$

のようにデカルト座標表示 (x_1, x_2, x_3) から、放物線座標表示 $(\lambda_1, \lambda_2, \phi)$ に移ることが出来る。このとき、

$$
\begin{aligned}
\tan\phi &= \frac{x_2}{x_1} \\
\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} &= r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\
\lambda_1 &= x_3 + r \\
\lambda_2 &= -x_3 + r
\end{aligned}
\tag{4}
$$

のようになっている。

ここで、

$$
\begin{aligned}
h_1 &= \left|\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \lambda_1}\right| = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1}} \\
h_2 &= \left|\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \lambda_2}\right| = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_2}} \\
h_\phi &= \left|\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial \phi}\right| = (\lambda_1 \lambda_2)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}
\tag{5}
$$

を用いると、ラプラシアンの放物線座標表示を求めることが

可能であり、

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 &= \frac{1}{h_1 h_2 h_\phi}\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\frac{h_2 h_\phi}{h_1}\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\right)+\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\frac{h_1 h_\phi}{h_2}\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\right)\right.\\
&\quad\left.+\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\frac{h_2 h_1}{h_\phi}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right\}\\
&= \frac{4}{\lambda_1+\lambda_2}\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\right)+\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\right)\right.\\
&\quad\left.+\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\lambda_1}+\frac{1}{\lambda_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} \qquad (6)
\end{aligned}
$$

のようになる。

$$
p_0^2 = -2m_e E \qquad (7)
$$

とすると、シュレディンガー方程式は、

$$
\left[\nabla^2+\frac{2\kappa}{\lambda_1+\lambda_2}\frac{2m_e}{\hbar^2}\right]\Psi=\frac{p_0^2}{\hbar^2}\Psi \qquad (8)
$$

のようになり、

$$
\begin{aligned}
&\frac{2}{\lambda_1+\lambda_2}\left\{2\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\lambda_1\frac{\partial}{\partial\lambda_1}+\frac{1}{2\lambda_1}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}-\frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_1\right.\\
&\left.+2\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\lambda_2\frac{\partial}{\partial\lambda_2}+\frac{1}{2\lambda_2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}-\frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_2+\frac{2\kappa m_e}{\hbar^2}\right\}\Psi=0
\end{aligned}
\qquad (9)
$$

と変形することが出来る。

3　放物線座標表示における変数分離

極座標表示のとき同様、変数分離をすることできる。すなわち、

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \phi) = \Phi(\phi) f(\lambda_1) g(\lambda_2) \tag{10}$$

とおいて、解を求める。

これにより、微分方程式を ϕ に依存する部分と、それ以外に分けることが可能である。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{f(\lambda_1)g(\lambda_2)} \frac{2\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2} \left\{ 2\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\lambda_1\frac{\partial}{\partial\lambda_1} - \frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_1 \right. \\ &\left. + 2\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\lambda_2\frac{\partial}{\partial\lambda_2} - \frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_2 + \frac{2\kappa m_e}{\hbar^2} \right\} f(\lambda_1)g(\lambda_2) \\ &= -\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi) \end{aligned} \tag{11}$$

このとき両辺は定数となるが、これを m^2 とおく。すなわち、

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi) = -m^2\Phi(\phi) \tag{12}$$

となる。ϕ 部分の固有方程式は容易に解くことができ、

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \tag{13}$$

が解となるが、境界条件 $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$ が課されるので、m は整数である必要がある。

以下、$m \in \boldsymbol{Z}$ を定めて、

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \phi) = e^{im\phi} f(\lambda_1) g(\lambda_2) \tag{14}$$

とする。

これより、λ_1, λ_2 部分の偏微分方程式は

$$\begin{aligned}&\left\{ 2\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\lambda_1\frac{\partial}{\partial\lambda_1} - \frac{m^2}{2\lambda_1} - \frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_1 \right. \\ &\left. + 2\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\lambda_2\frac{\partial}{\partial\lambda_2} - \frac{m^2}{2\lambda_2} - \frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_2 + \frac{2\kappa m_e}{\hbar^2} \right\} f(\lambda_1) g(\lambda_2) = 0\end{aligned} \tag{15}$$

のようになるが、λ_1 部分と λ_2 部分に変数分離することが可能である。すなわち、

$$\begin{aligned}&\frac{1}{f(\lambda_1)}\left(2\frac{\partial}{\partial\lambda_1}\lambda_1\frac{\partial}{\partial\lambda_1} - \frac{m^2}{2\lambda_1} - \frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_1 + \frac{2\kappa m_e}{\hbar^2}\right) f(\lambda_1) \\ &= -\frac{1}{g(\lambda_2)}\left(2\frac{\partial}{\partial\lambda_2}\lambda_2\frac{\partial}{\partial\lambda_2} - \frac{m^2}{2\lambda_2} - \frac{p_0^2}{2\hbar^2}\lambda_2\right) g(\lambda_2)\end{aligned} \tag{16}$$

となる。両辺は定数となるがこれを 2ν とおく。すると、

$$\left(\frac{d}{d\lambda_1}\lambda_1\frac{d}{d\lambda_1}-\frac{m^2}{4\lambda_1}-\frac{p_0^2}{4\hbar^2}\lambda_1+\frac{\kappa m_e}{\hbar^2}-\nu\right)f(\lambda_1)=0 \tag{17}$$

$$\left(\frac{d}{d\lambda_2}\lambda_2\frac{d}{d\lambda_2}-\frac{m^2}{4\lambda_2}-\frac{p_0^2}{4\hbar^2}\lambda_2+\nu\right)g(\lambda_2)=0 \tag{18}$$

という二つの二階微分方程式が導かれる。

4 λ_1, λ_2 部分の解がラゲール陪多項式で表せること

方程式を無次元化するために、

$$\alpha^2=\frac{p_0^2}{\hbar^2} \tag{19}$$

とおく。このとき、$\mu_i = \alpha\lambda_i$ を導入し、$\tilde{f}(\mu_1) = f(\lambda_1), \tilde{g}(\mu_2) = g(\lambda_2)$ などとする。

すると、

$$\left(\frac{1}{\mu_1}\frac{d}{d\mu_1}\mu_1\frac{d}{d\mu_1}-\frac{m^2}{4\mu_1^2}-\frac{1}{4}+\frac{\frac{\kappa m_e}{\hbar^2}-\nu}{\alpha}\frac{1}{\mu_1}\right)\tilde{f}(\mu_1)=0 \tag{20}$$

$$\left(\frac{1}{\mu_2}\frac{d}{d\mu_2}\mu_1\frac{d}{d\mu_2}-\frac{m^2}{4\mu_2^2}-\frac{1}{4}+\frac{\nu}{\alpha}\frac{1}{\mu_2}\right)\tilde{g}(\mu_2)=0 \tag{21}$$

のように無次元化された微分方程式となる。

これらの二階微分方程式は、実はラゲール陪多項式の満たす微分方程式に帰着する。そのことを示す。

天下り式であるが、

$$\tilde{f}(\mu_1)=e^{-\frac{1}{2}\mu_1}\mu_1^{\frac{|m|}{2}}L(\mu_1) \tag{22}$$

とおくと、

$$\frac{d}{d\mu_1}\tilde{f}(\mu_1)=-\frac{1}{2}\tilde{f}(\mu_1)+\frac{|m|}{2\mu_1}\tilde{f}(\mu_1)+e^{-\frac{1}{2}\mu_1}\mu_1^{\frac{|m|}{2}}L'(\mu_1) \tag{23}$$

より、

$$\frac{1}{\mu_1}\frac{d}{d\mu_1}\left(\mu_1\frac{d\tilde{f}}{d\mu_1}\right)=-\frac{1}{2}\frac{\tilde{f}(\mu_1)}{\mu_1}+\frac{1}{4}\tilde{f}(\mu_1)-\frac{|m|}{2\mu_1}\tilde{f}(\mu_1)$$
$$-e^{-\frac{\mu_1}{2}}\mu_1^{\frac{|m|}{2}}L'(\mu_1)+\frac{m^2}{4}\frac{\tilde{f}(\mu_1)}{\mu_1^2}$$
$$+(1+|m|)e^{-\frac{\mu_1}{2}}\mu_1^{\frac{|m|}{2}-1}L'(\mu_1)$$
$$+e^{-\frac{\mu_1}{2}}\mu_1^{\frac{|m|}{2}}L''(\mu_1) \tag{24}$$

となるので、$\tilde{f}$ についての微分方程式は

$$\mu_1 L''(\mu_1)+(1+|m|-\mu_1)L'(\mu_1)$$
$$+\left(-\frac{1}{2}-\frac{|m|}{2}+\frac{\frac{m_e\kappa}{\hbar^2}-\nu}{\alpha}\right)L(\mu_1)$$
$$=0 \tag{25}$$

となる。

ここで Laguerre の陪微分方程式、

$$x{L_n^k}''(x)+(k+1-x){L_n^k}'(x)+nL_n^k(x)=0 \tag{26}$$

と比較すると、

$$L(x)=L^{|m|}_{-\frac{1}{2}-\frac{|m|}{2}+\frac{\frac{m_e\kappa}{\hbar^2}-\nu}{\alpha}}(x) \tag{27}$$

となることがわかるが、$x\to\infty$ で波動関数が有限となる条件は

$$N_1:=-\frac{1}{2}-\frac{|m|}{2}+\frac{\frac{m_e\kappa}{\hbar^2}-\nu}{\alpha}$$

が非負整数となることである。

同様にして、$\tilde{g}$ についても Laguerre 陪多項式で表せ、

$$N_2 := -\frac{1}{2} - \frac{|m|}{2} + \frac{\nu}{\alpha}$$

が非負整数となる。

5　解の表示

■エネルギー

N_1 と N_2 を用いると、

$$\frac{\frac{m_e \kappa}{\hbar^2}}{\alpha} = N_1 + N_2 + |m| + 1 \tag{28}$$

となる。右辺は正整数となる。これを N とすると、

$$\alpha = \frac{1}{N}\frac{m_e \kappa}{\hbar^2} \tag{29}$$

となる。（以下、α_N と書く。）エネルギーは N に依存し、

$$E_N = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\alpha_N^2 = -\frac{m_e}{2\hbar^2}\frac{\kappa^2}{N^2} \tag{30}$$

となる。

■波動関数

波動関数の関数形は、

$$\Psi \propto e^{im\phi} e^{-\frac{\alpha_N}{2}(\lambda_1+\lambda_2)} (\lambda_1\lambda_2)^{\frac{|m|}{2}} L_{N_1}^{|m|}(\alpha_N\lambda_1) L_{N_2}^{|m|}(\alpha_N\lambda_2) \tag{31}$$

のようになる。ただし、$N_2 = N - N_1 - |m| - 1$ となっているので、独立な量子数は N, N_1, m である。

■縮重度

エネルギー E_N のは導関数の縮重度（スピン抜き）を求める。m が取りうる値は $-(N-1)$ から $N-1$ の整数を取りうる。一方、m を定めたとき、N_1 は 0 から $N-|m|-1$ の $N-|m|$ 個の整数を取りうる。したがって、縮重度は、

$$\begin{aligned} \sum_{m=-(N-1)}^{N-1} (N-|m|) &= N + 2\sum_{m=1}^{N-1}(N-m) \\ &= N + 2N(N-1) - N(N-1) \\ &= N^2 \end{aligned} \tag{32}$$

となる。