第 15 章　中心力ポテンシャルでの束縛状態

３次元の運動を記述するシュレディンガー方程式の運動エネルギーを表す演算子は，極座標表示で，動径座標の微分項と軌道角運動量演算子の項の和になる。

15.1　３次元のシュレディンガー方程式

15.1.1　時間に依存しないシュレディンガー方程式

中心力ポテンシャル $V(r)$ のもとでの質量 m の粒子の束縛状態を考える。時間に依存するシュレディンガー方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{x},t) \;=\; H\,\psi(\boldsymbol{x},t) \tag{15.1}$$

であり，ハミルトニアン H は

$$H \;=\; -\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(r) \;=\; -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2+V(r) \tag{15.2}$$

と書ける。中心力ポテンシャル $V(r)$ は原点からの距離 r だけの関数関数である。また，ハミルトニアンは時間に依存せず，粒子のエネルギーは保存する。従って，波動関数 $\psi(\boldsymbol{x},t)$ の時間依存性を分離することができる。すなわち，波動関数は時間の関数 $f(t)$ と座標の関数 $u(\boldsymbol{x})$ の積で表すことができ，

$$\psi(\boldsymbol{x}) \;=\; f(t)\,u(\boldsymbol{x}) \tag{15.3}$$

これを時間に依存するシュレディンガー方程式 (15.1) に代入する。左辺の時間微分は $f(t)$ だけに作用し，また，右辺のハミルトニアン H は $u(\boldsymbol{x})$ だけに作用する。よって，代入した後，両辺を $f(t)u(\boldsymbol{x})$ で割ると時間 x と座標 $\boldsymbol{x}$ が分離できる：

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}f(t) \;=\; \frac{1}{u(\boldsymbol{x})}\,H\,u(\boldsymbol{x}). \tag{15.4}$$

左辺は時間 t だけの関数であり x には依存しないはずであり，右辺は座標 $\boldsymbol{x}$ だけの関数であり t には依存しないはずである。すなわち，両辺は時間 t にも座標 $\boldsymbol{x}$ にも依存しない定数でなければならない。この定数を E とおく。(左辺) $=E$ から，時間 t のみに依存する関数 $f(t)$ が満たすべき方程式が得られ

$$i\hbar\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}f(t) \;=\; E\,f(t), \tag{15.5}$$

その解は，積分定数を C として，次のように表せる：

$$f(t) \;=\; C\,e^{-iEt/\hbar}. \tag{15.6}$$

一方，(右辺) = E から，$\boldsymbol{x}$ のみに依存する関数 $u(\boldsymbol{x})$ が満たすべき方程式

$$H\,u(\boldsymbol{x}) \;=\; \Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(r) \Big]\,u(\boldsymbol{x}) \;=\; E\,u(\boldsymbol{x}) \tag{15.7}$$

が得られる。なお，時間因子 $f(t)$ に対する方程式からは定数 E の値は定まらない。E は座標の関数 $u(\boldsymbol{x})$ が満たす時間に依存しないシュレディンガー方程式 (15.7) を解くことによって得られ，それがエネルギー（固有値）になる。

15.1.2　ラプラシアンの極座標表示

　中心力ポテンシャルは動径 r だけの関数であり，座標原点に対して球対称であるので，シュレディンガー方程式 (15.7) を極座標で表すと便利である。

ラプラシアン（Laplacian）は極座標を用いると次のように表せる：

$$\triangle \;=\; \boldsymbol{\nabla}^2 \;=\; \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\boldsymbol{L}^2}{\hbar^2 r^2} \;=\; \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\boldsymbol{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \tag{15.8}$$

(15.8) の導出

軌道角運動量の定義式 (14.1)，(14.7)，及び，Levi-Civita の記号の積和に関する関係式 (14.8) より，

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{L}^2 &= \sum_i \sum_{jk} \epsilon_{ijk} x_j p_k \sum_{\ell m} \epsilon_{i\ell m} x_\ell p_m \\
&= \sum_{jk\ell m} \Big(\delta_{j\ell}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{k\ell}\Big)\, x_j p_k x_\ell p_m \\
&= \sum_{jk} \Big(\, x_j p_k x_j p_k - x_j p_k x_k p_j \,\Big)
\end{aligned}$$

と表せる。位置と運動慮の演算子の交換関係を用いて，右辺第１項の $p_k x_j$ と第２項の $x_j p_k$ を

$$p_k x_j \;=\; -i\hbar\,\delta_{jk} + x_j p_k \qquad x_j p_k \;=\; i\hbar\,\delta_{jk} + p_k x_j$$

と書き直すと

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{L}^2 &= \sum_{jk} \Big(\, x_j(-i\hbar\,\delta_{jk} + x_j p_k) p_k - (i\hbar\,\delta_{jk} + p_k x_j) x_k p_j \,\Big) \\
&= -i\hbar \sum_j x_j p_j + \sum_j x_j x_j \sum_k p_k p_k - i\hbar \sum_j x_j p_j - \sum_k p_k x_k \sum_j x_j p_j \\
&= -\,2i\hbar\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p} + r^2 \boldsymbol{p}^2 - (\,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}\,)(\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\,)
\end{aligned}$$

を得る。ここに，$\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{x}=r^2$ を用いた。右辺の第３項の第１因子は，再び交換関係を用いて，

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x} \;=\; \sum_j p_j x_j \;=\; \sum_j (\,-i\hbar + x_j p_j\,) \;=\; -\,3i\hbar + \boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}$$

と書き直せる。従って，

$$\boldsymbol{L}^2 \;=\; r^2\boldsymbol{p}^2 + i\hbar\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p} - (\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\,)\,(\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\,) \tag{15.9}$$

となる。ここで，(14.16) と (14.21) を用いて，$\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}$ を極座標で表す：

$$\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p} \;=\; -i\hbar r\,\boldsymbol{e}_r\cdot\left(\boldsymbol{e}_r\,\frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \boldsymbol{e}_\phi\,\frac{1}{r\sin\theta}\,\frac{\partial}{\partial\phi}\,\frac{\hbar}{i}\,r\,\frac{\partial}{\partial r}\right) \;=\; -i\hbar\,r\,\frac{\partial}{\partial r}. \tag{15.10}$$

特に，(15.9) の最後の項は

$$(\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\,)\,(\,\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\,) \;=\; -\,\hbar^2\,r\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r\,\frac{\partial}{\partial r}\right) \;=\; -\,\hbar^2\,\left[r^2\,\frac{\partial^2}{\partial r^2} + r\,\frac{\partial}{\partial r}\right]$$

となる。以上より，軌道角運動量の２乗は，ラプラシアン $\triangle = \boldsymbol{\nabla}^2$ と動径 r，及び，その微分を用いて表すことができる。

$$\begin{aligned}\boldsymbol{L}^2 \;&=\; -\,\hbar^2 r^2\boldsymbol{\nabla}^2 + \hbar^2\,\left[r^2\,\frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2r\,\frac{\partial}{\partial r}\right]\\ &=\; -\,\hbar^2 r^2\boldsymbol{\nabla}^2 + \hbar^2 r^2\,\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}\right].\end{aligned} \tag{15.11}$$

両辺を $r^2\hbar^2$ で割って (15.8) が得られる。

　ところで，(15.11) の第２項の [ ] の中は

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\,\frac{\partial}{\partial r} \;=\; \frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \tag{15.12}$$

と表すこともできる。これを用いると，ハミルトニアンは

$$H \;=\; -\,\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\,\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\boldsymbol{L}^2}{2mr^2} + V(r) \tag{15.13}$$

と書くことができる。なお，(14.24) を代入すると

$$H \;=\; -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right] + V(r) \tag{15.14}$$

と表せる。

15.1.3　動径方向の運動量演算子

前節で見たように，運動エネルギー項の中の動径 r についての微分項は，次のように微分演算子の 2 乗に形に表すことができる：

$$-\hbar^2 \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \;=\; \left(\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)^2. \tag{15.15}$$

実際，$-\hbar^2$ の因子を除くと，左辺は

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \;=\; \frac{1}{r^2}\left(2r\frac{\partial}{\partial r}+r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) \;=\; \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

であり，右辺は

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r \;=\; \frac{1}{r}+\frac{\partial}{\partial r}$$

より

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right)^2 \;=\; \left(\frac{1}{r}+\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(\frac{1}{r}+\frac{\partial}{\partial r}\right) \;=\; \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

となるので左辺と等しい。よって，動径方向の運動量演算子 p_r を

$$p_r \;=\; \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r \tag{15.16}$$

で定義すると，ハミルトニアン (15.13) は

$$H \;=\; \frac{1}{2m}\left(p_r^2+\frac{\boldsymbol{L}^2}{r^2}\right)+V(r) \tag{15.17}$$

と書き直せる。

動径方向の運動量演算子 p_r を (15.16) で定義したが，この演算子と r との交換子を計算すると，

$$rp_r-p_rr \;=\; \frac{\hbar}{i}\left[r\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r^2\right] \;=\; \frac{\hbar}{i}\left[1+r\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r}\left(2r+r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right] \;=\; -\frac{\hbar}{i}$$

より，

$$[\,r,\,p_r\,] \;=\; i\hbar \tag{15.18}$$

である。これは，位置 x と運動量 p_x の交換関係 $[\,x,\,p_x\,]=i\hbar$ と同じである。しかし，ここで仮に

$$P_r \;=\; \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r}$$

と定義しても，$[\,r,\,P_r\,]=i\hbar$ を満たす。すなわち，交換関係 (15.18) だけでは，動径 r に共役な運動量が p_r であるとは決まらない。どちらが共役な演算子であるかは，エルミート演

算子が満たすべき内積の関係式 $(\,u,\, p_r u\,) = (\,p_r u,\, u\,)$ を考えとよい。P_r の場合，内積は部分積分により

$$\begin{aligned}(\,u,\, P_r u\,) &= \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\, u^* \,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial u}{\partial r} \\ &= \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \\ &\qquad \times \left[\,\frac{\hbar}{i}\Big[|\,ru\,|^2\Big]_0^\infty - \frac{\hbar}{i}\int_0^\infty \mathrm{d}r\,2r\,|u|^2 + \int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial r}u\right)^* u\,\right]\end{aligned}$$

となるが，最後の項は $(\,P_r u,\, u\,)$ である。すなわち，

$$\begin{aligned}&(\,u,\, P_r u\,) - (\,P_r u,\, u\,) \\ &\quad= \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \left[\,\frac{\hbar}{i}\Big[|\,ru\,|^2\Big]_0^\infty - \frac{\hbar}{i}\int_0^\infty \mathrm{d}r\,2r\,|u|^2\,\right]\end{aligned}$$

であるので，右辺が 0 になれば，P_r はエルミート演算子である。波動関数 u が規格化できれば，無限遠方で 0 になる：

$$\lim_{r\to\infty} r\,u(r,\theta,\phi) \;=\; 0. \tag{15.19}$$

残る項では，$|\,ru\,|^2 \geq 0$ $(r=0)$，及び，$r\,|\,u\,|^2 \geq 0$ であり，２つの項は同符号であるから，右辺は 0 にはならない。よって，$P_r = -i\hbar\,\partial/\partial r$ はエルミート演算子ではなく，r に共役な運動量演算子ではない。

一方，(15.16) で定義した p_r の場合，上と同様に内積を計算し，部分積分を行うと

$$(\,u,\, p_r u\,) - (\,p_r u,\, u\,) \;=\; \int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\,\frac{\hbar}{i}\Big[|\,ru\,|^2\Big]_0^\infty$$

となる。波動関数が規格化できれば無限遠方で (15.19) が成り立つ。よって，原点 $r=0$ で

$$\lim_{r\to 0} r\,u(r,\theta,\phi) \;=\; 0 \tag{15.20}$$

が成り立てば，p_r はエルミート演算子であり，動径 r に共役な運動量演算子である。つまり，p_r が運動量演算子であり，波動関数 $u(r,\theta,\phi)$ が原点 $r=0$ で満たすべき境界条件が (15.20) である。

15.2　動径と角度変数の分離

15.2.1　角運動量の固有状態

中心力ポテンシャルのもとでの運動を表すハミルトニアン H は，$\boldsymbol{L}^2$ とも，L_z とも可換であるので，

$$[H,\, \boldsymbol{L}^2\,] \;=\; [H,\, L_z\,] \;=\; 0, \tag{15.21}$$

エネルギーの固有状態は，軌道角運動量 $\boldsymbol{L}^2$ 及び L_z との同時固有状態である。

ハミルトニアンは運動エネルギー項とポテンシャル項からなる：

$$H \;=\; \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(r).$$

中心力ポテンシャル $V(r)$ は動径 r の関数であり，一方，軌道角運動量演算子は角度 θ, ϕ についての微分からなる。これより，直ちに

$$[V(r),\, \boldsymbol{L}^2\,] \;=\; [V(r),\, L_z\,] \;=\; 0 \tag{15.22}$$

が得られる。

　運動エネルギー項との交換関係については，まず，$\boldsymbol{p}^2$ と軌道角運動量演算子の 1 つの成分 L_i との交換関係を計算する：

$$[\boldsymbol{p}^2,\, L_i\,] \;=\; \sum_j [p_j p_j,\, L_i\,] \;=\; \sum_j \Big(p_j\,[p_j,\, L_i\,] + [p_j,\, L_i\,]\,p_j\Big). \tag{15.23}$$

運動量演算子 p_j と角運動量演算子 L_i の交換関係は

$$\begin{aligned} [p_j,\, L_i\,] \;&=\; \sum_{k\ell} i\varepsilon_{ik\ell}[p_j,\, r_k p_\ell\,] \;=\; \sum_{k\ell} i\varepsilon_{ik\ell}[p_j,\, r_k\,]\,p_\ell \\ &=\; \sum_{k\ell} i\varepsilon_{ik\ell}(-i\hbar\delta_{jk})\,p_\ell \;=\; \sum_{\ell} i\varepsilon_{ij\ell}(-i\hbar)\,p_\ell \;=\; \hbar\sum_\ell \varepsilon_{ij\ell}\,p_\ell \end{aligned}$$

となる。これを (15.23) に代入して

$$[\boldsymbol{p}^2,\, L_i\,] \;=\; \hbar\sum_{j\ell}\varepsilon_{ij\ell}\Big(p_j p_\ell + p_\ell p_j\Big) \;=\; 2\hbar\,(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{p})_i \;=\; 0 \tag{15.24}$$

が得られる。つまり，この交換関係は $\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}$ のベクトル積の i 成分であり，恒等的に 0 になる。

　$\boldsymbol{p}^2$ と $\boldsymbol{L}^2$ の交換関係は

$$[\boldsymbol{p}^2,\, \boldsymbol{L}^2\,] \;=\; \sum_i [\boldsymbol{p}^2,\, L_i L_i\,] \;=\; \sum_i \Big(L_i\,[\boldsymbol{p}^2,\, L_i\,] + [\boldsymbol{p}^2,\, L_i\,]\,L_i\Big) \;=\; 0$$

となる。最後の等号では (15.24) を用いた。

15.2.2 動径方向の固有値方程式

エネルギーの固有状態の波動関数は次のように積の形で表せる：

$$u_{n\ell m}(r,\theta,\phi) \;=\; R_{n\ell}(r)\,Y_{\ell m}(\theta,\phi) \tag{15.25}$$

ここに，$Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ は球面調和関数である。また，n は同じ ℓ, m をもつ異なる状態を区別する量子数である。

中心力ポテンシャル $V(r)$ のもとでの運動を表すハミルトニアンはつぎの式で与えられる ((15.13) と同じ式)：

$$H \;=\; -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\boldsymbol{L}^2}{2mr^2}+V(r) \tag{15.26}$$

このハミルトニアンは $\boldsymbol{L}^2$, L_z と可換である。一方，$\boldsymbol{L}^2$ と L_z の固有関数は球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ である：

$$\boldsymbol{L}^2\,Y_{\ell m} \;=\; \ell(\ell+1)\hbar^2\,Y_{\ell m}, \qquad L_z\,Y_{\ell m} \;=\; m\hbar\,Y_{\ell m}.$$

従って，エネルギーの固有状態は軌道角運動量 ℓ と，その z 成分 m を良い量子数ともつ。つまり，固有状態は動径 r の関数と角度 θ, ϕ の関数の積で表せる。

動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ に対する固有値方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]R_{n\ell}(r) \;=\; E\,R_{n\ell}(r) \tag{15.27}$$

と表される。これを解いてエネルギー固有値 E が定まる。

時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\boldsymbol{L}^2}{2mr^2}+V(r)\right]u(\boldsymbol{x}) \;=\; E\,u(\boldsymbol{x}) \tag{15.28}$$

に (15.25) を代入する。左辺の第１項は動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ だけに作用し，第２項の $\boldsymbol{L}^2$ は球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ に作用して固有値 $\ell(\ell+1)\hbar^2$ を与える：

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]R_{n\ell}(r) \;=\; E\,R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

両辺を $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ で割って (15.27) が得られる。

(15.27) の導出から明らかなように，２つの角 θ と ϕ の関数である球面調和関数 $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ はエネルギー E に依らず，またポテンシャル $V(r)$ の形状に依らない。

すなわち，**中心力ポテンシャルのもとでの束縛状態（固有状態）の角度依存性は，ポテンシャルの形状にもエネルギーにも依らずに球面調和関数で表される。**

従って，動径波動関数に対する方程式 (15.27) がエネルギー固有値 E を決める固有値方程式になる。動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ はポテンシャルの形状に依存し，また，エネルギー固有値に依存する。しかし，ポテンシャルは回転対称（球対称）で動径 r だけに依存し，方向には依存しない。よって，固有値方程式は軌道角運動量 ℓ には依存するが，その z 成分の固有値 m には依存しない。m は軌道角運動量の z 成分であるので，この事実は，z 軸をどちらの向きにとってもよいことを表している。

有効ポテンシャル

ここで，動径方向の波動関数を

$$R_{n\ell}(r) \;=\; \frac{u_{n\ell}(r)}{r} \tag{15.29}$$

と表して，$u_{n\ell}(r)$ を定義する。（同じ記号 u を用いるが，軌道角運動量が ℓ であることを示して，$u_{n\ell}$ と表す。）これを固有値方程式 (15.27) に代入すると，$u_{n\ell}(r)$ に対する方程式は，r についての１階微分の項がなくなり，

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right)u_{n\ell}(r) \;=\; E\,u_{n\ell}(r) \tag{15.30}$$

になる。左辺の第２項を除くと，１次元のシュレディンガー方程式と同じ形をしている。第２項は遠心力に起因する斥力のポテンシャルとして作用する。従って，ポテンシャル $V(r)$ そのものだけより，第２項を加えた有効ポテンシャル $V_{\mathrm{eff}}(r)$ を考えた方が理解しやすい：

$$V_{\mathrm{eff}}(r) \;=\; V(r)+\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}. \tag{15.31}$$

なお，この遠心力に起因するポテンシャルは，運動エネルギー項から生じた項である。

15.3　境界条件

15.3.1　原点での境界条件

波動関数 $u(\boldsymbol{x})$ が原点 $r = 0$ で満たすべき境界条件は (15.20) である。波動関数を $u_{n\ell m}(\boldsymbol{x}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ と積の形で表したとき，境界条件は

$$\lim_{r\to 0} r\,R_{n\ell}(r) \;=\; 0 \tag{15.32}$$

となる。ここで，波動関数 $u_{n\ell}(r) = r\,R_{n\ell}(r)$ の原点付近での振る舞いを調べるため，波動関数 $u_{n\ell}(r)$ とポテンシャル $V(r)$ が r についてのべき級数展開

$$u_{n\ell}(r) \;=\; r^{\alpha}\sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \qquad (\,a_0 \neq 0\,) \tag{15.33}$$

$$V(r) \;=\; r^{\beta}\sum_{k'=0}^{\infty} V_{k'} r^{k'} \qquad (\,\beta > -2\,) \tag{15.34}$$

ができるとする。これらの級数展開を (15.30) に代入すると，

$$\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=0}^{\infty} a_k\Big[-(\alpha+k)(\alpha+k-1)+\ell(\ell+1)\Big]\,r^{\alpha+k-2}+\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{k'=0}^{\infty} V_{k'}a_k r^{\alpha+\beta+k+k'} \;=\; E\sum_{k=0}^{\infty} a_k r^{\alpha+k}$$

となる。r の最低次の項は $k = 0$ のときの $r^{\alpha-2}$ の項である。ポテンシャル $V(r)$ から生じる最低次の項は，$k = k' = 0$ のときの $r^{\alpha+\beta}$ であるが，$\beta > -2$ より $r^{\alpha-2}$ より高い次数になる。右辺の最低次の項は $k = 0$ のときの r^{α} である。これより，左辺の第 1 項が r の最低次をもち，その係数に対する方程式は

$$a_0\Big[\,\alpha(\alpha-1) - \ell(\ell+1)\Big] \;=\; 0 \tag{15.35}$$

になる。$a_0 \neq 0$ より，この方程式の解は $\alpha = -\ell$，あるいは，$\alpha = \ell + 1$ である。前者の場合，原点の近くで

$$R_{n\ell}(r) \;\approx\; a_0\,\frac{1}{r^{\ell+1}}$$

であるので，$\lim_{r\to 0} rR_{n\ell}(r)$ は 0 に収束しない。一方，$\alpha = \ell + 1$ の場合，

$$R_{n\ell}(r) \;\approx\; a_0\,r^{\ell} \qquad \text{より} \qquad \lim_{r\to 0} r\,R_{\ell}(r) = 0 \tag{15.36}$$

となる。よって，原点における境界条件 (15.32) を満たす解は，$\alpha = \ell + 1$ であり，原点付近で動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ は

$$R_{n\ell}(r) \;\approx\; r^{\ell} \tag{15.37}$$

のようにふるまう。これより，原点で動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ が 0 でないのは，$\ell = 0$ のときだけである。これは，有効ポテンシャル (15.31) の第 2 項に起因する。$\ell = 0$ のとき，第 2 項が 0 であるのに対して，$\ell > 0$ のときは，第 2 項は 0 にならず，特に，原点近傍では r^{-2} で増大するため，動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ は

$$\lim_{r\to 0} R_{n\ell}(r) \;=\; 0 \qquad (\,\ell > 0\,) \tag{15.38}$$

を満たす。

15.3.2　遠方での境界条件

束縛状態に対する遠方での境界条件は波動関数の規格化より決まる：

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\,\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\,|u_{n\ell m}(r,\theta,\phi)|^2 \\
&\quad=\;\int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2\,r^2\,\mathrm{d}r\,\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\,\Big(Y_{\ell m}(\theta,\phi)\Big)^* Y_{\ell m}(\theta,\phi)
\end{aligned}
$$

角度部分は，球面調和関数の正規直交性 (14.41) より

$$
\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\,\Big(Y_{\ell m}(\theta,\phi)\Big)^* Y_{\ell m}(\theta,\phi) \;=\; 1 \tag{15.39}
$$

である。従って，全空間にわたる積分が有限であるためには，その値を 1 とするならば，動径波動関数は

$$
\int_0^\infty |R_{n\ell}(r)|^2\,r^2\,\mathrm{d}r \;=\; 1 \tag{15.40}
$$

を満たさなければならない。これより，遠方で $R_{n\ell}(r)$ は

$$
\lim_{r\to\infty} rR_{n\ell}(r) \;=\; 0, \tag{15.41}
$$

すなわち，r^{-1} より速く 0 に収束しなければならない。これが，遠方において束縛状態の波動関数が満たすべき境界条件になる。