非相対論的水素原子の
等スペクトル一次元量子力学ポテンシャル

adhara_mathphys

2024 年 11 月 23 日

1 非相対論的水素原子の動径部分波動方程式

1.1 非相対論的水素原子の Schödinger 方程式

非相対論的水素原子の非時間依存 Schödinger 方程式

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

を考える．

1.2 動径部分波動方程式の導出

非時間依存 Schödinger 方程式 1 は

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\boldsymbol{L}^2}{\hbar^2 r^2} + \frac{2\kappa}{r}\frac{m_e}{\hbar^2} + 2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{2}$$

のように変形される．ここで

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \frac{\hbar}{i}\nabla$$

は角運動量ベクトル演算子である．

式 2 は球座標 (r, Ω) による変数分離を行うことができる．すなわち固有波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r})$ として球面調和関数 $Y_{lm}(\Omega)$ $(l \geq 0, 0 \leq m \leq l)$ と動径部分波動関数 $R_l(r)$ の積で書かれるものを探すことができる：

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = Y_{lm}(\Omega)R_l(r).$$

変数分離を行うと動径部分波動関数の従う微分方程式は

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\kappa}{r}\frac{m_e}{\hbar^2} + 2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]R_l(r) = 0 \tag{3}$$

となる．ここで

$$R_l(r) = \psi_l(r)/r$$

とおくと

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\kappa}{r}\frac{m_e}{\hbar^2} + 2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]\psi_l(r) = 0 \tag{4}$$

となる．

式 4 を無次元化するためには変数変換 $t = \frac{\kappa m_e}{\hbar^2}r$ によって t に対する微分方程式に書き換えれば良い：

$$\left[\frac{d^2}{dt^2} - \frac{l(l+1)}{t^2} + \frac{2}{t} + \frac{2E\hbar^2}{\kappa^2 m_e}\right]\psi_l\left(\frac{\hbar^2}{\kappa m_e}t\right) = 0.$$

となり，一次元量子力学ハミルトニアン

$$H_l = \left[-\frac{d^2}{dt^2} + \frac{l(l+1)}{t^2} - \frac{2}{t}\right] \tag{5}$$

の固有値を求めることに帰着する．以下では H_l について考える．基本的に Fernandez[1] を踏襲した議論であり．

2 因数分解と等スペクトルポテンシャル

2.1 因数分解問題

一次元量子力学ハミルトニアン H_l を共役な一階の微分方程式で「因数分解」することを考える．すなわち，

$$A_l = \frac{d}{dt} + \beta_l(t) \tag{6}$$

$$A_l^\dagger = -\frac{d}{dt} + \beta_l(t) \tag{7}$$

としたときに

$$H_l = A_l^\dagger A_l - \frac{1}{l^2} \tag{8}$$

となるような関数 $\beta_l(r)$ が満たすべき条件を探る．

2.2 関数 $\beta_l(r)$ が満たす Riccati 型微分方程式とその解

2.2.1 Riccati 型微分方程式

まず，

$$A_l^\dagger A_l = -\frac{d^2}{dt^2} + \beta_l^2(t) - \beta_l'(t)$$

となることから

$$\beta_l^2(t) - \beta_l'(t) = \frac{l(l+1)}{t^2} - \frac{2}{t} + \frac{1}{l^2} \tag{9}$$

が導かれる．これは Riccati 型の微分方程式である．

2.2.2 Riccati 型微分方程式の特殊解

微分方程式 9 の特殊解として

$$\beta_l(t) = \frac{l}{t} - \frac{1}{l}$$

がある．この特殊解は Schrödinger[2] が非相対論的水素原子の因数分解解法を行ったときに採用したものである．

2.2.3 Riccati 型微分方程式の一般解

微分方程式 9 の一般解を求めるために

$$\beta_l(t) = \frac{l}{t} - \frac{1}{l} + \phi_l(t)$$

とおくと

$$2\left(\frac{l}{t} - \frac{1}{l}\right)\phi_l(t) + \phi_l^2(t) - \phi_l'(t) = 0 \tag{10}$$

という Bernoulli 型微分方程式に帰着する．

Bernoulli 型微分方程式 10 は

$$X_l(t) = \frac{1}{\phi_l(t)}$$

を導入することで一階の線形非斉次常微分方程式

$$X_l'(t) + 2\left(\frac{l}{t} - \frac{1}{l}\right)X_l(t) + 1 = 0 \tag{11}$$

に帰着する．

式 11 の一般解は $\gamma_l \in \mathbb{R}$ を任意定数として

$$X_l(t) = t^{-2l}e^{2t/l}\left(\gamma_l - \int_0^t t'^{2l}e^{-2t'/l}dt'\right)$$

となる．ここでは，一般の一階の線形非斉次常微分方程式

$$y'(t) + P(t)y(t) + Q(t) = 0$$

の一般解は，$C \in \mathbb{R}$ を任意定数，$f(t)$ を

$$f(t) = \exp\left(-\int^t P(t')dt'\right)$$

として，

$$y(t) = f(t)\left(C - \int^t \frac{Q(t')}{f(t')}dt'\right) \tag{12}$$

となることを用いている．

したがって元の Riccati 方程式の一般解は $\gamma_l \in \mathbb{R}$ を任意定数として

$$\begin{aligned}\beta_l(t) &= \frac{l}{t} - \frac{1}{l} + \frac{t^{2l}e^{-2t/l}}{\gamma_l - \int_0^t t'^{2l}e^{-2t'/l}dt'} \\ &= \frac{l}{t} - \frac{1}{l} - \frac{d}{dt}\ln\left|\gamma_l - \int_0^t t'^{2l}e^{-2t'/l}dt'\right| \end{aligned} \tag{13}$$

となる．Schrödinger[2] が用いた

$$\beta_l(t) = \frac{l}{t} - \frac{1}{l}$$

という特殊解は $\gamma_l \to \infty$ の極限の場合に対応すると解釈できる．

2.3 等スペクトルポテンシャルの導出

2.3.1 随伴ハミルトニアン

以下で定義される一次元量子力学ハミルトニアンを

$$\tilde{H}_l := A_{l+1}A_{l+1}^\dagger - \frac{1}{(l+1)^2}$$

H_l に随伴する一次元量子力学ハミルトニアンと呼ぶ．あるいは一次元量子力学ハミルトニアン H_l と $\tilde{H}_l$ は相棒であるという．

相棒の間には絡み合い（intertwining）関係式が成立する（$l \geq 1$）：

$$\tilde{H}_{l-1}A_l = \left(A_lA_l^\dagger - \frac{1}{l^2}\right)A_l = A_l\left(A_l^\dagger A_l - \frac{1}{l^2}\right) = A_lH_l \tag{14}$$

$$A_l^\dagger \tilde{H}_{l-1} = A_l^\dagger\left(A_lA_l^\dagger - \frac{1}{l^2}\right) = \left(A_l^\dagger A_l - \frac{1}{l^2}\right)A_l^\dagger = H_lA_l^\dagger. \tag{15}$$

2.3.2 相棒が等スペクトルであること

$l \geq 1$ とする．ハミルトニアン H_l の適当な条件（例えば水素原子の束縛状態を求めるために必要な境界条件）のもとで固有値と固有波動関数が求まっているとする：

$$H_l\psi_{l,k} = \epsilon_{l,k}\psi_{l,k}.$$

このとき絡み合い関係式により，

$$\tilde{H}_{l-1}A_l\psi_{l,k} = A_lH_l\psi_{l,k} = \epsilon_{l,k}A_l\psi_{l,k} \tag{16}$$

が成立する．

つまり，H_l の固有値は $\tilde{H}_{l-1}$ の固有値になっている．これをもって相棒が等スペクトルであると称する．*1

2.3.3　等スペクトルポテンシャル

$l \geq 1$ に対して

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{l-1} &= A_l A_l^\dagger - \frac{1}{l^2} \\ &= A_l^\dagger A_l + \left[A_l, A_l^\dagger\right] - \frac{1}{l^2} \\ &= H_l + 2\beta_l'(t) \\ &= -\frac{d^2}{dt^2} + \frac{l(l+1)}{t^2} - \frac{2}{t} + 2\beta_l'(t)\end{aligned} \tag{17}$$

となる．*2

これにより，

$$\tilde{V}_{l-1}(r) = \frac{l(l+1)}{t^2} - \frac{2}{t} + 2\beta_l'(t) = \frac{l(l-1)}{t^2} - \frac{2}{t} - 2\frac{d^2}{dt^2}\ln\left|\gamma_l - \int_0^t t'^{2l} e^{-2t'/l} dt'\right| \tag{18}$$

とすると，

$$\tilde{H}_{l-1} = -\frac{d^2}{dt^2} + \tilde{V}_{l-1}(r) \tag{19}$$

となり，$\tilde{H}_{l-1}$ はポテンシャルを $\tilde{V}_{l-1}(r)$ とする一次元量子力学ハミルトニアンと見做せる．特に $\tilde{V}_{l-1}(r)$ は水素原子の等スペクトルポテンシャルであるということにする．

2.3.4　$\tilde{H}_{l-1}$ が $t > 0$ で発散せず，H_l と同じ $t = 0$ での特異性を保つための条件

等スペクトルポテンシャルの第三項が $t \geq 0$ で発散しない条件を求めれば良い．これは $t \geq 0$

$$\gamma_l - \int_0^t t'^{2l} e^{-2t'/l} dt'$$

が 0 にならない条件と等しい．ここで

$$0 \leq \int_0^t t'^{2l} e^{-2t'/l} dt' < \int_0^\infty t'^{2l} e^{-2t'/l} dt' = \left(\frac{l}{2}\right)^{2l+1} \int_0^\infty s^{2l} e^{-s} ds = (2l)! \left(\frac{l}{2}\right)^{2l+1}$$

であるから，上記の条件は $\gamma_l < 0$ あるいは $\gamma_l > (2l)!\left(\frac{l}{2}\right)^{2l+1}$ を意味する．

---

*1 $\tilde{H}_{l-1}$ の固有値は H_l の固有値になっているとは限らない．また，$A_l \psi_{l,k}$ が $\psi_{l,k}$ と同様の境界条件を満たしているかどうかについてはまた議論が必要．

*2 特に $\beta_l(t) = \frac{l}{t} - \frac{1}{l}$ のときは，$\tilde{H}_{l-1} = -\frac{d^2}{dt^2} + \frac{l(l-1)}{t^2} - \frac{2}{t} = H_{l-1}$ となる．これを利用するのが Schroödinger[2] による水素原子の因数分解解法である．

3　Darboux 変換

今回行った因数分解を経由した等スペクトルポテンシャル導出に使われたテクニックはより一般的には Darboux 変換 [3] と呼ばれるものになっている．Darboux 変換やその応用について詳しい日本語教科書として佐々木 [4]，Darboux 変換の歴史が詳しいサーベイとして Rosu[5] がある．

参考文献

[1] Fernandez, D. J. C., 1984. “New hydrogen-like potentials.” Lett. Math. Phys. 8, 337 - 343.

[2] Schrödinger, E., 1940. Proc. R. Irish Acad. 46 A, 9-16; Schrödinger, E., 1941. Proc. R. Irish Acad. 46 A, 183-206.

[3] Darboux, de M. G., 1882. “SUR UNE PROPOSITION RELATIVE AUX ÉQUATIONS LINÉAIRES” Comptes Rendus Acad. Sci. 94, 1456-1459.

[4] 佐々木 隆,『可解な量子力学系の数理物理』サイエンス社

[5] Rosu, H. C., 1998. “Short Survey of Darboux Transformations.” arXiv:quant-ph/9809056