直交座標での変数分離

三次元空間での時間に依存しないシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi(x,y,z)+V(x,y,z)\varphi(x,y,z)=E\varphi(x,y,z)$$

である。ここで、ポテンシャルエネルギーが

$$V(x,y,z)=V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)$$

の形をしている場合は変数分離を行うことができ、一次元の時間に依存しないシュレディンガー方程式三つに分解し、それぞれを解くことにより全体の解を求めることができる。波動関数を

$$\varphi(x,y,z)=\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)$$

とおくと、シュレディンガー方程式は

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)\\&+\left(V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)\right)\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)=E\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)\end{aligned}$$

偏微分は関係する変数を含む関数にのみ演算されるので

$$\begin{aligned}&-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\varphi_x(x)}{\partial x^2}\varphi_y(y)\varphi_z(z)+\varphi_x(x)\frac{\partial^2\varphi_y(y)}{\partial y^2}\varphi_z(z)+\varphi_x(x)\varphi_y(y)\frac{\partial^2\varphi_z(z)}{\partial z^2}\right)\\&+\left(V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)\right)\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)=E\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)\end{aligned}$$

両辺を$\varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)$で割ると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\varphi_x(x)}\frac{\partial^2\varphi_x(x)}{\partial x^2}+\frac{1}{\varphi_y(y)}\frac{\partial^2\varphi_y(y)}{\partial y^2}+\frac{1}{\varphi_z(z)}\frac{\partial^2\varphi_z(z)}{\partial z^2}\right)+V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)=E$$

整理すると、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi_x(x)}\frac{\partial^2\varphi_x(x)}{\partial x^2}+V_x(x)\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi_y(y)}\frac{\partial^2\varphi_y(y)}{\partial y^2}+V_y(y)\right)+\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi_z(z)}\frac{\partial^2\varphi_z(z)}{\partial z^2}+V_z(z)\right)=E$$

この第一、第二、第三の各項はそれぞれx, y, zだけの関数であり、それらの和が定数になるためにはそれぞれが定数でなければならない。そこでその定数をそれぞれE_x, E_y, E_zとおく、すなわち

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi_x(x)}\frac{\partial^2\varphi_x(x)}{\partial x^2}+V_x(x)=E_x,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi_y(y)}\frac{\partial^2\varphi_y(y)}{\partial y^2}+V_y(y)=E_y,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\varphi_z(z)}\frac{\partial^2\varphi_z(z)}{\partial z^2}+V_z(z)=E_z,$$

とおくと$E=E_x+E_y+E_z$となる。

また、上式はそれぞれ

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi_x(x)}{\partial x^2}+V_x(x)\varphi_x(x)=E_x\varphi_x(x),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi_y(y)}{\partial y^2}+V_y(y)\varphi_y(y)=E_y\varphi_y(y),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi_z(z)}{\partial z^2}+V_z(z)\varphi_z(z)=E_z\varphi_z(z),$$

と書き直すことができ、これらは一次元の時間に依存しないシュレディンガー方程式になっている。