4　水素原子

4.1　問題設定と目標

水素原子：電子と陽子がクーロンポテンシャルで束縛された系
古典電磁気学の問題点：

- 加速度運動する電子はエネルギーを失い安定に存在できない
- 原子の放出する X 線のスペクトルの振動数が $1/n^2 - 1/m^2$（n, m 整数）に比例？

以下示すこと：シュレディンガー方程式でクーロンポテンシャル（e は素電荷、ε_0 は真空の誘電率）

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \tag{153}$$

を解くと、

$$E_n \propto \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{154}$$

という安定なエネルギー準位（固有状態）が得られる。線スペクトルは、異なる準位間を電子が遷移する際に出す電磁波のエネルギーとして理解できる。

4.2　準備

微細構造定数：電磁気力の基本的な定数（c は光速）、無次元

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \tag{155}$$

ボーア半径：原子の典型的な長さスケール

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c\alpha} \simeq 5.29 \times 10^{-11}\ \mathrm{m} \tag{156}$$

電子（位置 $\boldsymbol{r}_e$、質量 m_e）と陽子（位置 $\boldsymbol{r}_p$、質量 m_p）の 2 粒子系のハミルトニアンとシュレディンガー方程式は、波動関数を $\Phi(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_p)$ として

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_p^2}{2m_p} + V(|\hat{\boldsymbol{r}}_e - \hat{\boldsymbol{r}}_p|), \quad \hat{H}\Phi(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_p) = E\Phi(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_p) \tag{157}$$

で与えられる。ただしポテンシャルは 2 粒子の相対距離 $|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_p|$ のみの関数である。重心座標 $\boldsymbol{R}$、相対座標 $\boldsymbol{r}$、全質量 M、換算質量 μ は（図 4）

$$\boldsymbol{R} = \frac{m_e\boldsymbol{r}_e + m_p\boldsymbol{r}_p}{m_e + m_p}, \quad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_p, \quad M = m_e + m_p, \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \tag{158}$$

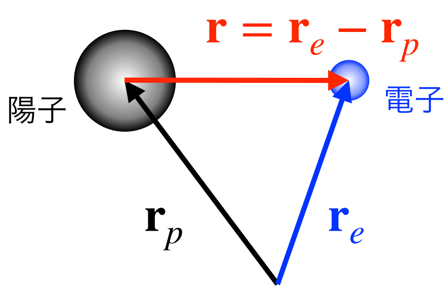

図 4: 水素原子と座標の定義。

このとき、ハミルトニアンは重心部分 $\hat{H}_{\rm cm}$ と相対部分 $\hat{H}_{\rm rel}$ の和として

$$\hat{H} = \hat{H}_{\rm cm} + \hat{H}_{\rm rel}, \quad \hat{H}_{\rm cm} = \frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2M}, \quad \hat{H}_{\rm rel} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\boldsymbol{r}}|) \tag{159}$$

とかける。波動関数を $\Phi(\boldsymbol{r}_p, \boldsymbol{r}_e) = \Psi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r})$ と変数分離すると、重心運動量が消える座標系では相対座標のシュレディンガー方程式が

$$\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\boldsymbol{r}}|)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{160}$$

となる（演習問題参照）。これはポテンシャル $V(|\boldsymbol{r}|)$ 中の換算質量 μ を持つ 1 粒子のシュレディンガー方程式。水素原子の場合、陽子の質量が電子の質量の約 2000 倍なので、換算質量は

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq \frac{0.511\ {\rm MeV}/c^2 \times 938.272\ {\rm MeV}/c^2}{0.511\ {\rm MeV}/c^2 + 938.272\ {\rm MeV}/c^2} \simeq 0.511\ {\rm MeV}/c^2 \tag{161}$$

とほぼ電子質量になる。

4.3 シュレディンガー方程式

質量 μ、ポテンシャルが $V(r) = -\hbar c\alpha/r$ の動径方向のシュレディンガー方程式

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}[rR_\ell(r)] + \left[-\frac{\hbar c\alpha}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_\ell(r) &= ER_\ell(r) \\
-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{d^2}{dr^2}R_\ell(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_\ell(r)\right] + \left[-E - \frac{\hbar c\alpha}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_\ell(r) &= 0 \\
\frac{d^2}{dr^2}R_\ell(r) + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_\ell(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E + \frac{\hbar c\alpha}{r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_\ell(r) &= 0
\end{aligned}$$

ポテンシャルが無限遠で 0 になるので、束縛状態は $E < 0$ の領域に存在。以下では束縛エネルギー B を

$$B = -E > 0$$

と定義する。このとき

$$\frac{d^2}{dr^2}R_\ell(r)+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}R_\ell(r)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[-B+\frac{\hbar c\alpha}{r}-\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_\ell(r)=0 \tag{162}$$

変数を無次元化するために

$$\rho=\sqrt{\frac{8\mu B}{\hbar^2}}r,\quad \varepsilon=c\alpha\sqrt{\frac{\mu}{2B}} \tag{163}$$

を導入すると（ρ は位置座標、ε はエネルギーを無次元化したもの、λ と書かれることが多い)、

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_\ell(\rho)+\frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}R_\ell(\rho)-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}R_\ell(\rho)+\left(\frac{\varepsilon}{\rho}-\frac{1}{4}\right)R_\ell(\rho)=0 \tag{164}$$

となる（演習問題参照)。

4.4 漸近解と級数展開

式 (164) を解く方針：1) $\rho\to\infty$ および 2) $\rho\to 0$ の振る舞い（漸近解）を調べたのち、残りの部分を級数展開する。

1) $\rho\to\infty$ のとき（$\rho\propto r$ より $r\to\infty$)、式 (164) で $1/\rho$、$1/\rho^2$ に比例する項は無視できるので、

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_\ell(\rho)-\frac{1}{4}R_\ell(\rho)=0\quad(\rho\to\infty)$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_\ell(\rho)=\frac{1}{4}R_\ell(\rho)\quad(\rho\to\infty)$$

この方程式の一般解は

$$R_\ell(\rho)=C_1e^{-\rho/2}+C_2e^{+\rho/2}\quad(\rho\to\infty) \tag{165}$$

であるが、束縛解の境界条件（$\rho\to\infty$ で $R_\ell(\rho)\to 0$）より $C_2=0$、よって

$$R_\ell(\rho)=C_1e^{-\rho/2}\quad(\rho\to\infty) \tag{166}$$

2) $\rho\to 0$ のとき（$\rho\propto r$ より $r\to 0$)、$u_\ell(r)\sim r^{\ell+1}$ より、$R_\ell(r)=u_\ell(r)/r\sim r^\ell$、よって

$$R_\ell(\rho)\sim\rho^\ell\quad(\rho\to 0) \tag{167}$$

(166)、(167) の条件を満たす解の候補として

$$R_\ell(\rho)=\rho^\ell e^{-\rho/2}L_\ell(\rho) \tag{168}$$

を考える。$L_\ell(\rho)$ を級数展開して

$$L_\ell(\rho)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\rho^n=a_0+a_1\rho+\cdots \tag{169}$$

とすると、(167) の条件（$\rho \to 0$）は

$$R_\ell(\rho) = \rho^\ell \left(1 - \rho/2 + \cdots\right)\left(a_0 + a_1\rho + \cdots\right) \quad (\rho \to 0)$$

となるが、これが ρ^ℓ のように振る舞うには

$$a_0 \neq 0 \tag{170}$$

である必要がある。(166) の条件（$\rho \to \infty$）は後ほど考慮する。

式 (168) の解の形を式 (164) に代入すると、$L_\ell(\rho)$ に対する微分方程式

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} L_\ell(\rho) + (2\ell + 2 - \rho)\frac{d}{d\rho} L_\ell(\rho) + (\varepsilon - \ell - 1) L_\ell(\rho) = 0 \tag{171}$$

を得る（計算は演習問題）。これは**ラゲールの陪微分方程式**と呼ばれる。級数展開 (169) を代入すると

$$\begin{aligned}
\rho \frac{d^2}{d\rho^2}\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^n + (2\ell+2-\rho)\frac{d}{d\rho}\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^n + (\varepsilon - \ell - 1)\sum_{n=0}^{\infty} a_n\rho^n &= 0 \\
\sum_{n=0}^{\infty} n(n-1)a_n\rho^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty}(2\ell+2)\, n a_n\rho^{n-1} - \sum_{n=0}^{\infty} n a_n\rho^n + \sum_{n=0}^{\infty}(\varepsilon-\ell-1)\, a_n\rho^n &= 0 \\
\sum_{n=0}^{\infty} n(n-1+2\ell+2)a_n\rho^{n-1} + \sum_{n=0}^{\infty}(\varepsilon-\ell-1-n)\, a_n\rho^n &= 0 \\
\sum_{m=-1}^{\infty}(m+1)(m+2\ell+2)a_{m+1}\rho^m + \sum_{n=0}^{\infty}(\varepsilon-\ell-1-n)\, a_n\rho^n &= 0
\end{aligned}$$

ここで $m = n-1$ とした。任意の ρ でこれが成立するには、ρ の各次数の係数が 0 にならなければならない。ρ^j の係数（第 1 項で $m = j$、第 2 項で $n = j$ のところ）に注目すると

$$\begin{aligned}
(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} + (\varepsilon - \ell - 1 - j)\, a_j = 0& \\
(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} = -\left(\varepsilon - \ell - 1 - j\right) a_j& \\
a_{j+1} = \frac{j+\ell+1-\varepsilon}{(j+1)(j+2\ell+2)} a_j& \qquad (172)
\end{aligned}$$

を得る。式 (170) より ε が任意の実数であれば級数は無限次まで続いてしまうが、j が大きい時

$$a_{j+1} = \frac{j+\cdots}{j^2+\cdots} a_j \sim \frac{1}{j} a_j \quad (j \gg 1)$$

となるので、$a_j \sim 1/(j-1)!$ に近づく。この無限和は指数関数

$$L_\ell(\rho) \sim \sum_j^{\infty} \frac{1}{(j-1)!}\rho^j = \rho \sum_j^{\infty} \frac{1}{(j-1)!}\rho^{j-1} = \rho \sum_j^{\infty} \frac{1}{j!}\rho^j = \rho e^\rho$$

に収束し、

$$R_\ell(\rho) \sim \rho^\ell e^{-\rho/2} \rho e^\rho = \rho^{\ell+1} e^{\rho/2}$$

となり、$\rho \to \infty$ で発散してしまう。よって**級数展開が有限項で終わる**ことが必要である。$L_\ell(\rho)$ の最大次数を $j = n_r$ とすると、ε は

$$\varepsilon = n_r + \ell + 1 \tag{173}$$

となる。n_r は最大次数なので**非負整数**（$0, 1, 2, \cdots$）で、**動径量子数**と呼ぶ。ℓ も角運動量の大きさなので非負整数である。よって ε は整数で、最小の値は $n_r = \ell = 0$ の場合の $\varepsilon = 1$。つまり ε は**正の整数**（$1, 2, \cdots$）になる。これを**主量子数** n と書いて

$$n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, \cdots \tag{174}$$

となる。

4.5　エネルギー準位と縮退度

式 (163) の ε の定義に n を代入し、$B = -E$ を用いると

$$\begin{aligned} n &= c\alpha \sqrt{\frac{\mu}{2(-E)}} \\ n^2 &= c^2\alpha^2 \frac{\mu}{2(-E)} \\ E_n &= -\frac{\mu c^2 \alpha^2}{2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots) \end{aligned}$$

となる。級数展開が有限項で終わる条件から $\varepsilon = n$ が離散的になり、結果としてエネルギーが離散化された。n で決まる固有エネルギー E_n のことをエネルギー準位と呼ぶ。水素原子のエネルギー準位の特徴は（図 5 参照）

- 主量子数（整数）n の -2 乗に比例
- 基底状態は $n = 1$ で n が増えるとエネルギーが大きい励起状態をあらわす（絶対値が小さくなる）
- n が増えると準位間隔が狭くなり、$E = 0$ と $E = E_1$ の間に無限個の準位が存在

主量子数 n に対し可能な n_r, ℓ の組み合わせは

$$\begin{aligned} n &= 1 \quad (n_r, \ell) = (0, 0) \\ n &= 2 \quad (n_r, \ell) = (1, 0), (0, 1) \\ &\vdots \\ n &= N \quad (n_r, \ell) = (N-1, 0), (N-2, 1), \cdots, (1, N-2), (0, N-1) \end{aligned}$$

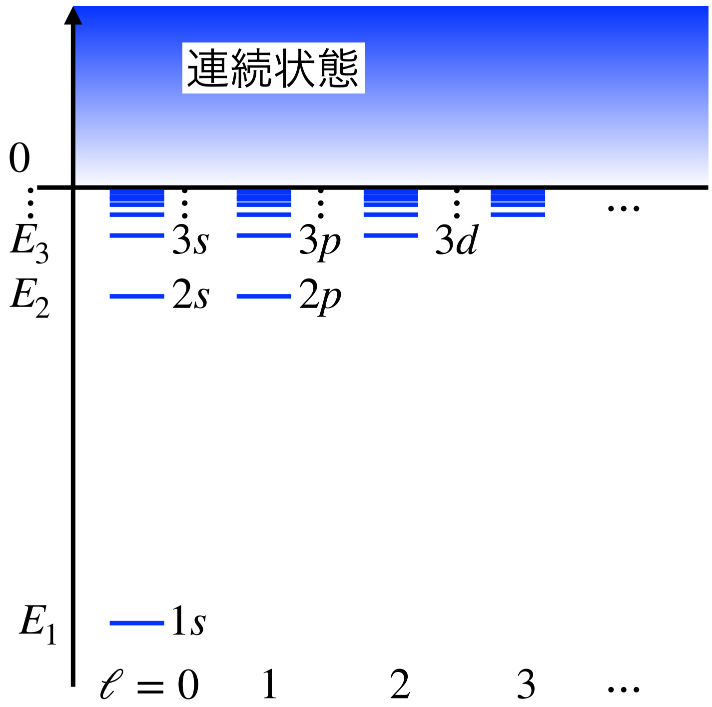

図 5: 水素原子のエネルギー準位。

つまり ℓ は 0 から $n-1$ までの n 個の値をとりうる。動径量子数 n_r は動径波動関数のノード（節）の数を表しているが、これに対する縮退度はない。よって水素原子の準位は**主量子数 n と角運動量 ℓ で指定**される。$\ell = 0, 1, 2, 3, \cdots$ に対し $s, p, d, f, \cdots$ という分光学的表記を用いると

$$
\begin{aligned}
n &= 1 \quad 1s \\
n &= 2 \quad 2s, 2p \\
n &= 3 \quad 3s, 3p, 3d \\
& \quad \vdots
\end{aligned}
$$

となる。

各 ℓ に対し m の数が $2\ell + 1$ 個あるので、主量子数 n の準位の縮退度は

$$
\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = 2\sum_{\ell=0}^{n-1}\ell + \sum_{\ell=0}^{n-1}1 = 2\frac{n(0+n-1)}{2} + n = n^2
$$

となる。**n^2 の縮退度**は回転対称性から決まる縮退度 $2\ell + 1$ より多い。より多くの状態が縮退することは、より強い対称性（隠れた対称性）の存在を示唆している。群論では 3 次元の回転対称性は SO(3) という群で表現され、ここから $2\ell + 1$ 重の縮退が導かれるが、水素原子のハミルトニアンは SO(4) という 4 次元の回転に相当する対称性を持つことが知られており、これが n^2 の縮退を与えている。これを見るためには生成消滅演算子のような代数的方法で解く必要がある。