

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：量子力学でクーロンポテンシャル問題 (e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率)

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (148)$$

を解くと、

$$E_n \propto \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (149)$$

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：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

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

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \Rightarrow V(r) = -\frac{\alpha\hbar c}{r} \quad (150)$$

ボーア半径：原子の典型的な長さスケール

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \simeq 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (151)$$

電子 (位置 \mathbf{r}_e 、質量 m_e) と陽子 (位置 \mathbf{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：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_p^2}{2m_p} + V(|\hat{\mathbf{r}}_e - \hat{\mathbf{r}}_p|), \quad \hat{H}\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = E\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) \quad (152)$$

$\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p)$ は波動関数、ポテンシャルは 2 粒子の相対距離 $|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|$ のみの関数
重心座標 \mathbf{R} 、相対座標 \mathbf{r} 、全質量 M 、換算質量 μ (図 6)

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_p \mathbf{r}_p}{m_e + m_p}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p, \quad M = m_e + m_p, \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (153)$$

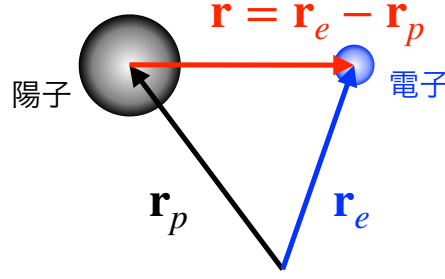


図 6: 水素原子と座標の定義。

このとき、ハミルトニアンは重心部分 \hat{H}_{cm} と相対部分 \hat{H}_{rel} の和でかける (演習問題)

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{cm}} + \hat{H}_{\text{rel}}, \quad \hat{H}_{\text{cm}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}, \quad \hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\mathbf{r}}|) \quad (154)$$

波動関数を $\Phi(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_e) = \Psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ 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

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\mathbf{r}}|) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (155)$$

となる (演習問題)。これはポテンシャル $V(|\mathbf{r}|)$ 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

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq \frac{0.511 \text{ MeV}/c^2 \times 938.272 \text{ MeV}/c^2}{0.511 \text{ MeV}/c^2 + 938.272 \text{ MeV}/c^2} \simeq 0.511 \text{ MeV}/c^2 \quad (156)$$

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

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

ポテンシャルが無遠慮で 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

$$B = -E > 0$$

と定義し、変数を無次元化するために

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu B}{\hbar^2}} r, \quad \varepsilon = c\alpha \sqrt{\frac{\mu}{2B}}, \quad f_\ell(\rho) = R_\ell(r) \quad (157)$$

を導入すると (ρ は無次元化した座標、 ε にエネルギーの情報 B が含まれる)、シュレディンガー方程式は

$$\frac{d^2}{d\rho^2} f_\ell(\rho) + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} f_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} f_\ell(\rho) + \left(\frac{\varepsilon}{\rho} - \frac{1}{4} \right) f_\ell(\rho) = 0 \quad (158)$$

となる (演習問題)。

4.4 漸近解と級数展開

式 (158) を解く方針：1) $\rho \rightarrow \infty$ および 2) $\rho \rightarrow 0$ 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) $\rho \rightarrow \infty$ のとき ($\rho \propto r$ より $r \rightarrow \infty$)、式 (158) で $1/\rho$ 、 $1/\rho^2$ に比例する項は無視できるので、

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\rho^2} f_\ell(\rho) - \frac{1}{4} f_\ell(\rho) &= 0 \quad (\rho \rightarrow \infty) \\ \frac{d^2}{d\rho^2} F_\ell(\rho) &= \frac{1}{4} f_\ell(\rho) \quad (\rho \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

この方程式の一般解は

$$f_\ell(\rho) = C_1 e^{-\rho/2} + C_2 e^{+\rho/2} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (159)$$

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

$$f_\ell(\rho) = C_1 e^{-\rho/2} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (160)$$

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

$$f_\ell(\rho) \sim \rho^\ell \quad (\rho \rightarrow 0) \quad (161)$$

(160)、(161) の条件を満たす解の候補として

$$f_\ell(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} L_\ell(\rho) \quad (162)$$

を考える。 $L_\ell(\rho)$ を級数展開して

$$L_\ell(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n = a_0 + a_1 \rho + \cdots \quad (163)$$

とすると、(161) の条件 ($\rho \rightarrow 0$) は

$$f_\ell(\rho) = \rho^\ell (1 - \rho/2 + \cdots) (a_0 + a_1 \rho + \cdots) \quad (\rho \rightarrow 0)$$

となるが、これが ρ^ℓ のように振る舞うには

$$a_0 \neq 0 \quad (164)$$

である必要がある。(160) の条件 ($\rho \rightarrow \infty$) は後ほど考慮する。

式 (162) の解の形を式 (158) に代入 (演習問題)： $L_\ell(\rho)$ に対する **ラゲールの陪微分方程式**

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} L_\ell(\rho) + (2\ell + 2 - \rho) \frac{d}{d\rho} L_\ell(\rho) + (\varepsilon - \ell - 1) L_\ell(\rho) = 0 \quad (165)$$

級数展開 (163) 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 $n = j$ の項) に注目すると

$$\begin{aligned}
(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} + (\varepsilon - \ell - 1 - j)a_j &= 0 \\
(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} &= -(\varepsilon - \ell - 1 - j)a_j \\
a_{j+1} &= \frac{j + \ell + 1 - \varepsilon}{(j+1)(j+2\ell+2)} a_j
\end{aligned} \tag{166}$$

を得る。式 (164) 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

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

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

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

に収束し、

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

となり、 $\rho \rightarrow \infty$ 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

$$\varepsilon = n_r + \ell + 1 \tag{167}$$

となる。 n_r は最大次数なので**非負整数** ($0, 1, 2, \dots$) 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** ($1, 2, \dots$) になる。これを**主量子数** n と書いて

$$n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, \dots \tag{168}$$

となる。

4.5 エネルギー準位と縮退度

式(157)の ε の定義に n を代入し、 $B = -E$ を用いると

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

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7参照)

- 主量子数(整数) n の -2 乗に比例
- $n = 1$ が基底状態、 $n > 1$ が励起状態($E_n > E_1$)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

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

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。 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対し s, p, d, f, \dots という分光的表記を用いると

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

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

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

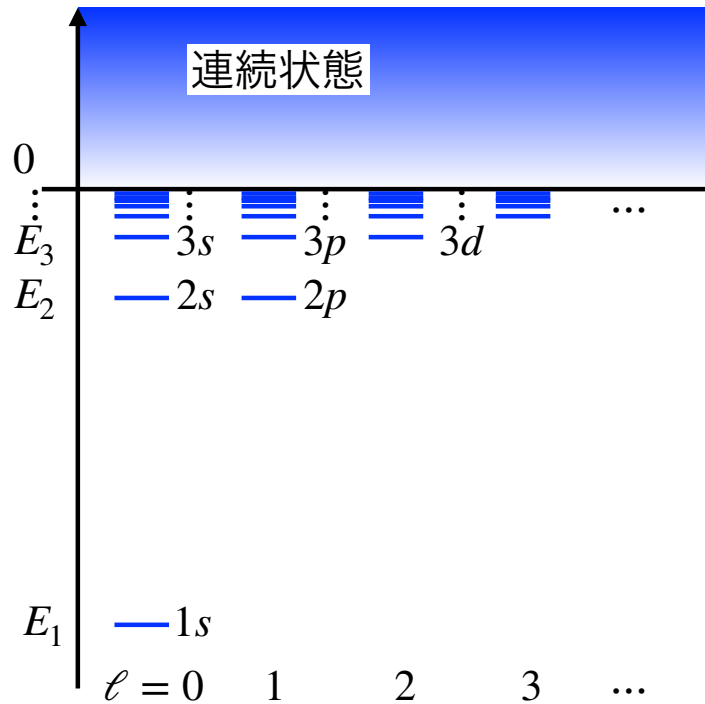


図 7: 水素原子のエネルギー準位。

となる。 n^2 の縮退度は回転対称性から決まる縮退度 $2l + 1$ 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 $2l + 1$ 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。生成消滅演算子のような代数的方法で解くことにより、隠れた対称性を明確にすることができる。