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）

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \tag{149}$$

を解くと、

$$E_n \propto \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, \cdots) \tag{150}$$

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

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad \Rightarrow \quad V(r) = -\frac{\alpha\hbar c}{r} \tag{151}$$

ボーア半径：原子の典型的な長さスケール

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c\alpha} \simeq 5.29 \times 10^{-11}\ \mathrm{m} \tag{152}$$

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：

$$\hat{H} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\boldsymbol{p}}_p^2}{2m_p} + V(|\hat{\boldsymbol{r}}_e - \hat{\boldsymbol{r}}_p|), \quad \hat{H}\Phi(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_p) = E\Phi(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_p) \tag{153}$$

$\Phi(\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_p)$ は波動関数、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
重心座標 $\boldsymbol{R}$、相対座標 $\boldsymbol{r}$、全質量 M、換算質量 μ（図 6）

$$\boldsymbol{R} = \frac{m_e\boldsymbol{r}_e + m_p\boldsymbol{r}_p}{m_e + m_p}, \quad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_p, \quad M = m_e + m_p, \quad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \tag{154}$$

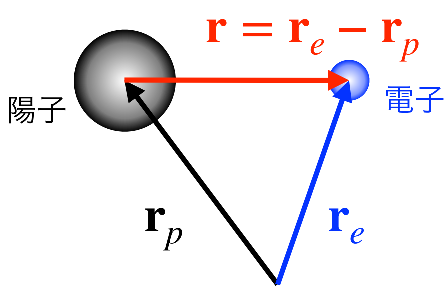

図 6:　水素原子と座標の定義。

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{\rm cm} + \hat{H}_{\rm rel}, \quad \hat{H}_{\rm cm} = \frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2M}, \quad \hat{H}_{\rm rel} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\boldsymbol{r}}|) \tag{155}$$

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

$$\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2\mu} + V(|\hat{\boldsymbol{r}}|)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{156}$$

となる（演習問題）。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

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq \frac{0.511\ {\rm MeV}/c^2 \times 938.272\ {\rm MeV}/c^2}{0.511\ {\rm MeV}/c^2 + 938.272\ {\rm MeV}/c^2} \simeq 0.511\ {\rm MeV}/c^2 \tag{157}$$

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

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

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

$$\rho = \sqrt{\frac{8\mu B}{\hbar^2}}r, \quad \varepsilon = c\alpha\sqrt{\frac{\mu}{2B}}, \quad f_\ell(\rho) = R_\ell(r) \tag{158}$$

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

$$\frac{d^2}{d\rho^2}f_\ell(\rho) + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}f_\ell(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}f_\ell(\rho) + \left(\frac{\varepsilon}{\rho} - \frac{1}{4}\right)f_\ell(\rho) = 0 \tag{159}$$

となる（演習問題）。

4.4　漸近解と級数展開

式 (159) 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 (159) で $1/\rho$、$1/\rho^2$ に比例する項は無視できるので、

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

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

この方程式の一般解は

$$f_\ell(\rho) = C_1 e^{-\rho/2} + C_2 e^{+\rho/2} \quad (\rho \to \infty) \tag{160}$$

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

$$f_\ell(\rho) = C_1 e^{-\rho/2} \quad (\rho \to \infty) \tag{161}$$

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

$$f_\ell(\rho) \sim \rho^\ell \quad (\rho \to 0) \tag{162}$$

(161)、(162) の条件を満たす解の候補として

$$f_\ell(\rho) = \rho^\ell e^{-\rho/2} L_\ell(\rho) \tag{163}$$

を考える。$L_\ell(\rho)$ を級数展開して

$$L_\ell(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n = a_0 + a_1 \rho + \cdots \tag{164}$$

とすると、(162) の条件（$\rho \to 0$）は

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

となるが、これが ρ^ℓ のように振る舞うには

$$a_0 \neq 0 \tag{165}$$

である必要がある。(161) の条件（$\rho \to \infty$）は後ほど考慮する。

式 (163) の解の形を式 (159) 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**

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} L_\ell(\rho) + (2\ell + 2 - \rho) \frac{d}{d\rho} L_\ell(\rho) + (\varepsilon - \ell - 1) L_\ell(\rho) = 0 \tag{166}$$

級数展開 (164) を代入すると

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

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

$$\begin{aligned}(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1}+(\varepsilon-\ell-1-j)\,a_j=0\\ (j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1}=-(\varepsilon-\ell-1-j)\,a_j\\ a_{j+1}=\frac{j+\ell+1-\varepsilon}{(j+1)(j+2\ell+2)}a_j\end{aligned} \tag{167}$$

を得る。式 (165) 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

$$a_{j+1}=\frac{j+\cdots}{j^2+\cdots}a_j\sim\frac{1}{j}a_j\quad(j\gg1)$$

となるので、$a_j\sim1/(j-1)!$ 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、

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

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

$$\varepsilon=n_r+\ell+1 \tag{168}$$

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

$$n=n_r+\ell+1=1,2,\cdots \tag{169}$$

となる。

4.5　エネルギー準位と縮退度

式 (158) 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 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

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

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。$\ell=0,1,2,3,\cdots$ 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

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

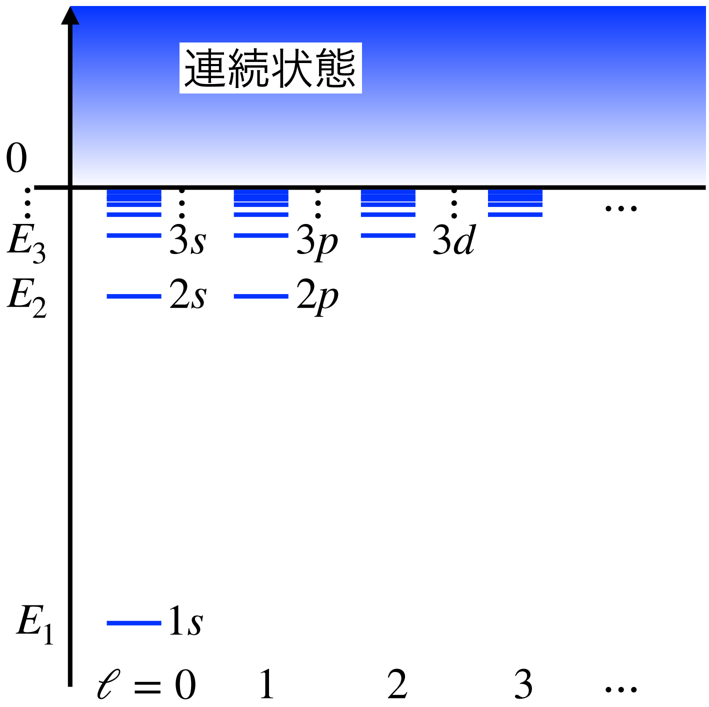

図 7: 水素原子のエネルギー準位。

となる。n^2 **の縮退度**は回転対称性から決まる縮退度 $2\ell+1$ 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。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。