

第16章 水素原子

前章に続いて、3次元の中心力ポテンシャルの例として、クーロンポテンシャルのもとでの粒子の束縛状態について述べる。

16.1 クーロンポテンシャルのもとでの束縛状態

16.1.1 シュレディンガー方程式

原点に電荷 Ze の原子核があり、そのまわりに電荷 $-e$ の電子が束縛されている場合を考える。ポテンシャルは図 16.1 に示すように

$$V(r) = -\frac{Z\alpha\hbar c}{r} \quad (16.1)$$

で与えられる。ここに、 r は原子核と電子とのあいだの距離である。また、 α は微細構造定数 (fine structure constant) と呼ばれる無次元の量で、SI 単位で、真空の誘電率を ϵ_0 として

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (16.2)$$

である。このような原子を水素様原子、あるいは水素型原子 (hydrogen-like atom) という。

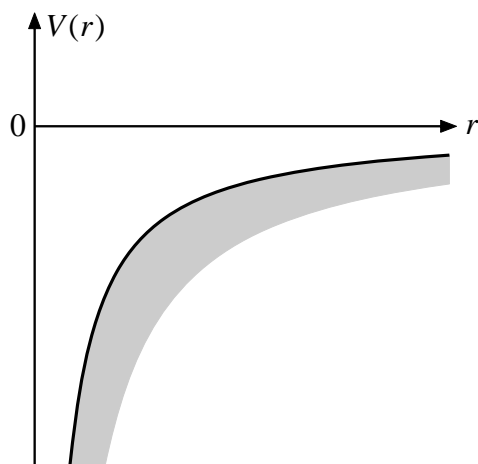


図 16.1: クーロンポテンシャル

ポテンシャルが時間に依存しないとき、波動関数の時間部分と空間部分とに分離できる：

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C(t)u(\mathbf{x}). \quad (16.3)$$

ハミルトニアン H は極座標で

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} \right) + V(r) \quad (16.4)$$

であり、ここに

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad (16.5)$$

は動径方向の運動量演算子である。角度に依存する部分は L^2 だけであるので、 L^2 (と L_z の同時) 固有関数 $Y_{\ell m}$ を用いて、座標の関数 $u(x)$ は

$$u(r, \theta, \phi) = R_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (16.6)$$

と変数分離ができ、動径 r についての方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r} \right] R_{\ell}(r) = E R_{\ell}(r) \quad (16.7)$$

となる。これがエネルギー固有値 E を決める固有値方程式になる。無次元の量

$$\rho = 2\kappa r, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}, \quad \lambda = Z\alpha c \sqrt{\frac{m}{2|E|}}. \quad (16.8)$$

を定義すると、固有値方程式は

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR_{\ell}}{d\rho} \right) + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] R_{\ell} = 0 \quad (16.9)$$

と書き直せる。

16.1.2 固有値方程式の解

まず、固有値方程式 (16.9) の無限遠点でのふるまいを調べる。 $\rho \rightarrow \infty$ で、左辺の括弧の中で残るのは $-1/4$ の項であるので、

$$\left(\frac{d}{d\rho} \right)^2 R_{\ell} - \frac{1}{4} R_{\ell} \approx 0$$

無限遠点での漸近形は

$$R_{\ell}(\rho) \rightarrow e^{\pm \frac{1}{2}\rho} \quad (\rho \rightarrow \infty) \quad (16.10)$$

となる。境界条件、すなわち、波動関数は有界でなければならないので、複号のうちの負号 ($e^{-\frac{1}{2}\rho}$) だけが条件を満たす。

次に、原点でのふるまいを調べる。動径方向の波動関数を

$$R_{\ell}(r) = \frac{u_{\ell}(r)}{r} \quad (16.11)$$

と表すと、 $u_{\ell}(r)$ に対する固有値方程式は、(16.7) より

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right) u_{\ell}(r) = E u_{\ell}(r) \quad (16.12)$$

になる。ここで、波動関数 $u_{\ell}(r)$ とポテンシャル $V(r)$ が r についてのべき級数展開

$$u_{\ell}(r) = r^{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n \quad (a_0 \neq 0) \quad (16.13)$$

$$V(r) = r^{\beta} \sum_{n=0}^{\infty} V_n r^n \quad (\beta > -2) \quad (16.14)$$

ができるとする (クーロンポテンシャルでは, $\beta = -1$, $V_0 \neq 0$, $V_k = 0$ ($k \neq 0$) である)。これらの級数展開を (16.12) に代入すると, r の最低次の項は $r^{\alpha-2}$ の項であり (ポテンシャル $V(r)$ から生じる最低次の項は $r^{\alpha+\beta}$ であるが, $\beta > -2$ より $r^{\alpha-2}$ より高い次数になる), その係数に対する方程式は

$$a_0 [\alpha(\alpha-1) - \ell(\ell+1)] = 0 \quad (16.15)$$

になる。 $a_0 \neq 0$ より, $\alpha = -\ell$, あるいは, $\alpha = \ell + 1$ である。前者の場合, 原点の近くで $R_\ell(r) \approx a_0/r^{\ell+1}$ であるので, $\lim_{r \rightarrow 0} r R_\ell(r)$ は 0 に収束しない。一方, $\alpha = \ell + 1$ の場合,

$$R_\ell(r) \approx a_0 r^\ell \quad \text{より} \quad \lim_{r \rightarrow 0} r R_\ell(r) = 0 \quad (16.16)$$

となり, 原点における境界条件を満たす。すなわち, 原点近傍で

$$R_\ell \approx \rho^\ell \quad (16.17)$$

である。

無限遠点でのふるまい (16.10) と原点近傍でのふるまい (16.17) より, 動径波動関数 R_ℓ を

$$R_\ell(\rho) = \rho^\ell e^{-\frac{1}{2}\rho} v_\ell(\rho) \quad (16.18)$$

と表す。これを (16.9) に代入して, v_ℓ に対する固有値方程式

$$\rho \frac{d^2 v_\ell}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho] \frac{dv_\ell}{d\rho} + (\lambda - \ell - 1) v_\ell = 0 \quad (16.19)$$

が得られる。ここで, 原点のまわりのべき級数解

$$v_\ell(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (a_0 \neq 0) \quad (16.20)$$

を求める。これを固有値方程式 (16.19) に代入し, ρ の各々のべきの係数が 0 に等しいとにおいて, 係数についての漸化式

$$a_{k+1} = \frac{k + \ell + 1 - \lambda}{(k+1)(k+2\ell+2)} a_k \quad (16.21)$$

を得る。この級数展開は

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{1}{k} \quad (k \rightarrow \infty) \quad (16.22)$$

より収束する。しかし,

$$v_\ell \sim \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\rho^k}{k!} = e^\rho,$$

すなわち, $R_\ell \sim e^{\rho/2}$ となり, 無限級数がどこかの k で途切れない限り, ρ の増加に伴って無限に増大する解になり, 境界条件を満たさなくなる。つまり (無次元化した) エネルギー λ が特定の値をとる場合だけ, 無限級数が途中で途切れて有限級数になり境界条件を満たす解が得られる。途中で途切れたときの最高のべきを n' として,

$$\lambda = n' + \ell + 1 = n \quad (16.23)$$

の場合であり, このとき, n' を動径方向の量子数といい, n のことを主量子数 (principal quantum number) という。

16.1.3 ラゲールの陪多項式

動径波動関数を求める準備として，ラゲールの多項式 (Laguerre polynomial) を考える。ラゲールの多項式 $L_q(z)$ は次の微分方程式を満たす

$$z \frac{d^2}{dz^2} L_q(z) + (1-z) \frac{d}{dz} L_q(z) + q L_q(z) = 0. \quad (16.24)$$

ラゲールの多項式の母関数は

$$U(z, t) = \frac{e^{-zt/(1-t)}}{1-t} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{t^q}{q!} L_q(z) \quad (|t| < 1) \quad (16.25)$$

であり， $|t| < 1$ で収束する。

ラゲールの多項式 $L_{q+p}(z)$ を p 回微分した導関数

$$L_q^p(z) = (-1)^p \frac{d^p}{dz^p} L_{q+p}(z) \quad (p \geq 0) \quad (16.26)$$

をラゲールの陪多項式 (associated Laguerre polynomial) と呼ぶ。具体的には

$$\begin{aligned} L_1^p(z) &= p!, \\ L_2^p(z) &= (p+1)!(p+1+z), \\ L_2^p(z) &= (p+2)! \left[\frac{(p+1)(p+2)}{2} - (p+2)z + \frac{1}{2}z^2 \right]. \end{aligned} \quad (16.27)$$

ラゲールの陪多項式の母関数は

$$U^p(z, t) = \frac{e^{-zt/(1-t)}}{(1-t)^{p+1}} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{t^q}{(q+p)!} L_q^p(z) \quad (16.28)$$

で与えられる。

ラゲールの陪多項式 $L_q^p(z)$ は次の微分方程式を満たす：

$$z \frac{d^2}{dz^2} L_q^p(z) + (p+1-z) \frac{d}{dz} L_q^p(z) + q L_q^p(z) = 0. \quad (16.29)$$

ここで，

$$p = 2\ell + 1, \quad q = n - \ell - 1 \quad (16.30)$$

とすると，水素型原子の動径方向の微分方程式 (16.19) に一致する。すなわち， v_ℓ はラゲールの陪多項式で表される。

16.2 水素型原子のエネルギー固有値と固有関数

16.2.1 エネルギー固有値

無次元化したエネルギー λ と主量子数 n の関係式 (16.23) から, λ の定義式 (16.8) を用いて, エネルギー固有値は

$$E_n = -\frac{mZ^2(\alpha c)^2}{2n^2} \quad (16.31)$$

で与えられる。ここに, 主量子数 n は動径方向の量子数 n' と軌道角運動量 ℓ によって次のように表される:

$$n = n' + \ell + 1, \quad n' \geq 0, \quad \ell \geq 0. \quad (16.32)$$

$n = 1$ の場合は, $n' = \ell = 0$ だけが可能である。 $n = 2$ の場合は, $n' = 1, \ell = 0$, 及び, $n' = 0, \ell = 1$ の 2 通りが可能であり, 両者は縮退している。軌道角運動量の値 ℓ に対して, L_z の固有値 m (これを磁気量子数という) は

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

の $2\ell + 1$ 個の値を取ることができ, これらはエネルギー的に縮退している。これは, ポテンシャルが r だけに依存し, 特定の方向をもたないからである。よって, $n = 1$ には $\ell = m = 0$ の 1 つの状態だけが対応する。それに対して, $n = 2$ の場合は $\ell = 0$ の 1 個の状態と, $\ell = 1$ の 3 個の状態, 合わせて 4 個の状態が対応し, 縮退している。一般に, 主量子数が n の場合,

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (16.33)$$

より, 主量子数が n の縮退度は n^2 である。

磁気量子数 m については常に縮退しているので, 主量子数 n と軌道角運動量 ℓ で電子の状態を指定し, 軌道 (orbit) または殻 (shell) と呼ぶ。また, 軌道角運動量が $\ell = 0$ を s , $\ell = 1$ を p , $\ell = 2$ を d , $\ell = 3$ を f , 以下, g, h, \dots とアルファベットの小文字で表す。また, 主量子数 n をアルファベットの前につけて, $n = 1$ の場合は $1s$, $n = 2$ の場合は $2s$ と $2p$, $n = 3$ の場合は $3s, 3p, 3d$, などと表す。これらの記号を用いて, 図 16.2 に水素型原子のエネルギー準位を示す。

水素型原子では, 主量子数に従って準位が縮退しているので, これらをまとめて殻として表すこともある。 $n = 1$ の場合は K 殻, $n = 2$ の場合は L 殻, $n = 3$ の場合は M 殻, 以下順に, N 殻, O 殻, P 殻, \dots と呼ぶ。

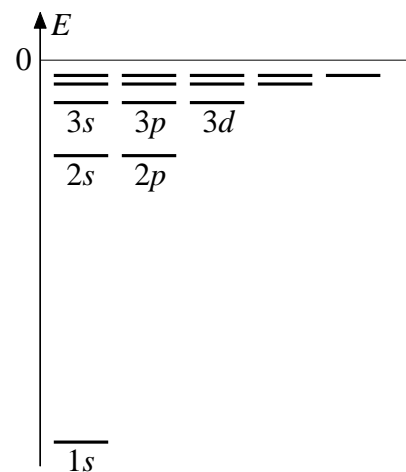


図 16.2: エネルギー準位 ($n = 1 - 5$)

16.2.2 固有関数

水素型原子の波動関数 $u_{n\ell m}$ は

$$u_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (16.34)$$

であるが、動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ は (16.18) で表され、また、その中の v_ℓ はラゲールの陪多項式に等しい。すなわち、 $\rho = 2\kappa r$ に注意して、

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell} (2\kappa r)^\ell e^{-\kappa r} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\kappa r) \quad (16.35)$$

と表せる。 $N_{n\ell}$ は規格化定数である。ラゲールの陪多項式の 2 乗の積分は

$$\int_0^\infty d\rho \rho^{p+1} e^{-\rho} [L_q^p(\rho)]^2 = \frac{[(q+p)!]^3}{q!} (p+2q+1) \quad (16.36)$$

である。ここで、(16.30) に示した関係式、すなわち、 $p = 2\ell + 1$ と $q = n - \ell - 1$ を代入すると、

$$\int_0^\infty d\rho \rho^{2\ell+2} e^{-\rho} [L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)]^2 = \frac{[(n+\ell)!]^3}{(n-\ell-1)!} (2n)$$

であり、さらに左辺を r についての積分で表すと

$$\int_0^\infty (2\kappa)^3 r^2 dr (2\kappa r)^{2\ell} e^{-2\kappa r} [L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\kappa r)]^2 = \frac{[(n+\ell)!]^3}{(n-\ell-1)!} (2n)$$

となる。これを (16.35) と比較して、規格化定数

$$N_{n\ell} = \left[\frac{(2\kappa)^3 (n-\ell-1)!}{2n [(n+\ell)!]^3} \right]^{1/2} \quad (16.37)$$

が得られる。

水素原子 ($Z = 1$) の大きさを特徴付ける ボーア半径 (Bohr radius) と呼ばれる長さ a_B を次の式で定義する：

$$a_B = \frac{\hbar}{m\alpha c} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}. \quad (16.38)$$

ボーア半径を用いると

$$\kappa = \frac{Z}{na_B}, \quad \rho = 2\kappa r = \frac{2Zr}{na_B}, \quad (16.39)$$

と簡単になり、よって、規格化定数は

$$N_{n\ell} = \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \frac{2}{n^2} \left[\frac{(n-\ell-1)!}{[(n+\ell)!]^3} \right]^{1/2} \quad (16.40)$$

と表せる。

動径波動関数のなかで次元をもつのは、規格化定数にある κ であり、長さの逆数の次元をもつ。 κ は主量子数 n に依存するので、

$$\kappa_n = \frac{Z}{na_B} \quad (16.41)$$

と表すことにする。これを用いると、主量子数が $n = 1, 2, 3$ の動径波動関数 $R_{n\ell}(r)$ の具体的な形は、次のようになる：

$$R_{10}(r) = \kappa_1^{3/2} 2 e^{-\kappa_1 r} \quad (16.42)$$

$$R_{20}(r) = \kappa_2^{3/2} (2 - 2\kappa_2 r) e^{-\kappa_2 r} \quad (16.43)$$

$$R_{21}(r) = \kappa_2^{3/2} \frac{2}{\sqrt{3}} \kappa_2 r e^{-\kappa_2 r} \quad (16.44)$$

$$R_{30}(r) = \kappa_3^{3/2} \left(1 - 2\kappa_3 r + \frac{2}{3} (\kappa_3 r)^2 \right) e^{-\kappa_3 r} \quad (16.45)$$

$$R_{31}(r) = \kappa_3^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{3} \kappa_3 r (2 - \kappa_3 r) e^{-\kappa_3 r} \quad (16.46)$$

$$R_{32}(r) = \kappa_3^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} (\kappa_3 r)^2 e^{-\kappa_3 r} \quad (16.47)$$

図 16.3 に、 $1s, 2p, 3d$ 状態の動径波動関数に r をかけたもの、 $rR_{10}(r), rR_{21}(r), rR_{32}(r)$ を示す。それぞれを 2 乗して r について 0 から ∞ まで積分すると 1 になる：

$$\int_0^\infty [R_{n\ell}(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (16.48)$$

これらの状態は $\ell = 0, 1, 2$ の中で最もエネルギー固有値が小さい状態で、動径量子数 $n' = 0$ の状態である。波動関数 $rR_{n\ell}(r)$ の極大は、 ℓ の値が大きくなるほど原点から離れる。これ

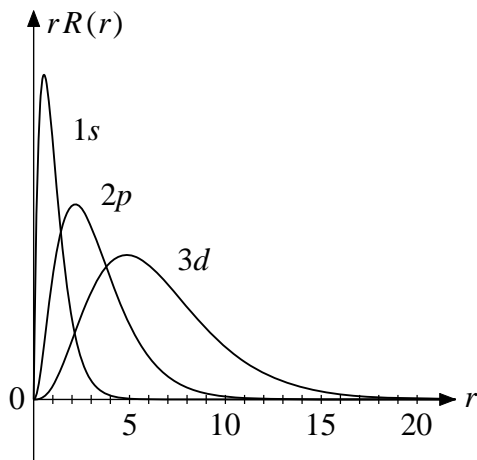


図 16.3: 動径波動関数

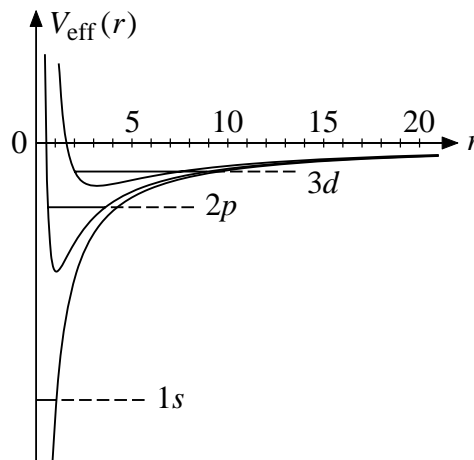


図 16.4: 有効ポテンシャル

は、遠心力ポテンシャルの結果である。動径 r についての固有値方程式 (16.7) において、左辺の第 1 項を除いた部分を有効ポテンシャルとよぶ：

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z\alpha\hbar c}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}. \quad (16.49)$$

この式の右辺の第 2 項は、本来、運動エネルギーから生じた項であるが、ポテンシャルと考えると波動関数のふるまいを理解しやすい。図 16.4 に $\ell = 0, 1, 2$ の場合 (それぞれ、 $s, p,$

d 状態)の有効ポテンシャルを示す。 $\ell = 0$ の s 状態に対しては遠心力ポテンシャルは 0 であり、有効ポテンシャルはクーロンポテンシャルに等しい。従って、 $1s$ 状態はクーロンポテンシャルの中で深く束縛している。図中の水平な線と $1s$ の記号がエネルギー固有値に対応する。 $\ell \neq 0$ の場合には、遠心力ポテンシャルは原点の近くで強い斥力ポテンシャルとして作用する。有効ポテンシャルは極小をもち、束縛状態のエネルギー固有値はその極小値より必ず大きい。軌道角運動量 ℓ の値とともに極小値は大きくなり、また、極小値に対応する動径 r の値は大きくなる。その結果、エネルギー固有値は大きくなり（絶対値は小さくなる）、波動関数 $rR(r)$ の極大は r の大きい方へ移動していく。図中に $2p, 3d$ の記号とともに示した水平な線がエネルギー固有値に対応する。

各々の主量子数 n には $\ell = 0$ の s 状態が 1 つ存在する。図 16.5 に、エネルギー固有値が小さいほうから 3 つの s 状態 ($1s, 2s, 3s$) の波動関数を示す。これら 3 つの状態の動径量子数は $n' = n - \ell - 1 = n - 1$ であり、 n' は波動関数の零点 (r 軸を横切る点) の個数に対応する。また、図 16.6 には、クーロンポテンシャルと、3 つの状態のエネルギー固有値を

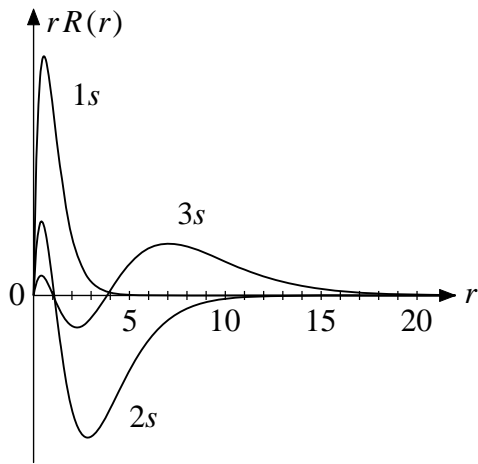


図 16.5: s 状態の波動関数

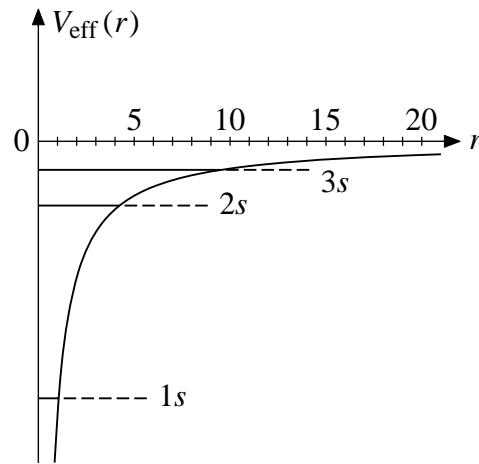


図 16.6: ポテンシャルと固有値

示す。 $\ell = 0$ であるので遠心力ポテンシャルは作用しない ($V_{\text{eff}}(r) = V(r)$) が、波動関数は n の増加に従って r の大きい領域まで広がる。量子力学的効果によって、どの状態においても、古典力学では許されない $E < V_{\text{eff}}(r)$ の領域まで波動関数は有限な値をもつ。

図 16.3 から 16.6 の横軸の単位は 10^{-10} m である。従って、ボーア半径は横軸で 0.539 に対応する。 $1s$ 軌道 ($Z = 1$ の場合) の $rR_{10}(r)$ の極大は $r = a_B$ の付近に現れる。さらに、一般に、主量子数が n の状態の波動関数で $1/r$ の期待値を計算すると

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2 a_B} \quad (16.50)$$

になる。