

水素原子の数理入門

2021年物理学アドベントカレンダー24日目

2021年12月24日

[@adhara_mathphys](https://twitter.com/adhara_mathphys)

はじめに

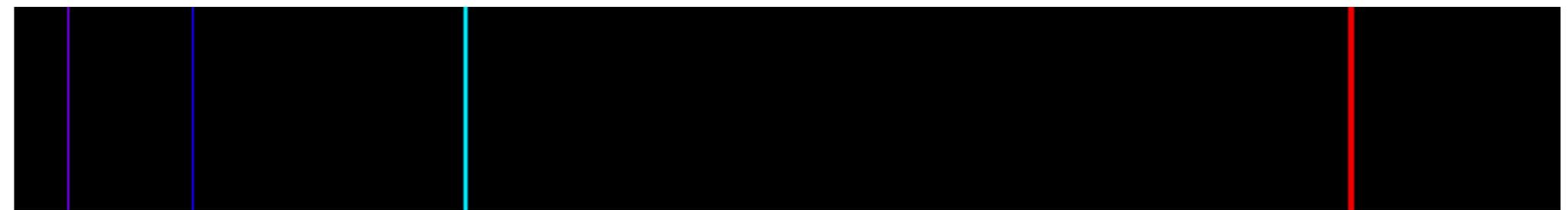
量子論以前：古典論では未解決だった問題

①原子周期表 [Mendeleev](#)周期表提案(1869)まだ下のよう形ではなかったが

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

②水素原子の輝線 [Balmer](#)系列発見 (1885)

[Rydberg](#)の公式 (1888)



https://ja.wikipedia.org/wiki/バルマー系列#/media/File:Emission_spectrum-H.png

前期量子論の発展と水素原子

[Balmer](#)の水素原子スペクトル系列発見 (1885)

[Rydberg](#)の公式 (1888)

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left| \frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right| \quad \text{Balmer系列は} n=2 \text{のケース}$$
$$R_{\infty} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.0973731568508(65) \times 10^7 \text{m}^{-1} \quad \text{2014 } \text{CODATA}$$

[Bohr](#)の量子化条件 (1913) 正電荷の周りを電子が回るモデルを考えた

$$m_e v r = \frac{N h}{2\pi} \quad N = 1, 2, 3, \dots$$

[de Broglie](#)波 (物質波) (1924)

- ・運動量と波長を対応づけた
- ・電子の粒子性と波動性

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

- ・Bohrの量子化条件はde Broglie波が定在波となる条件

量子力学の成立と水素原子

Schrödinger方程式の最初の適用例が水素原子である（1926）。

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{r} \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad \kappa = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$$

束縛状態のエネルギーは次のようになる。

$$E_N = -\frac{1}{2N^2} \frac{\kappa^2 m_e}{\hbar^2}$$

対応する波動関数は次のようになる。

$$\Psi_{Nlm}(r, \theta, \phi) = c_l e^{-\alpha_N r} (\alpha_N r)^l L_{N-l-1}^{2l+1}(2\alpha_N r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \alpha_N = \frac{\kappa m_e}{N\hbar^2}$$

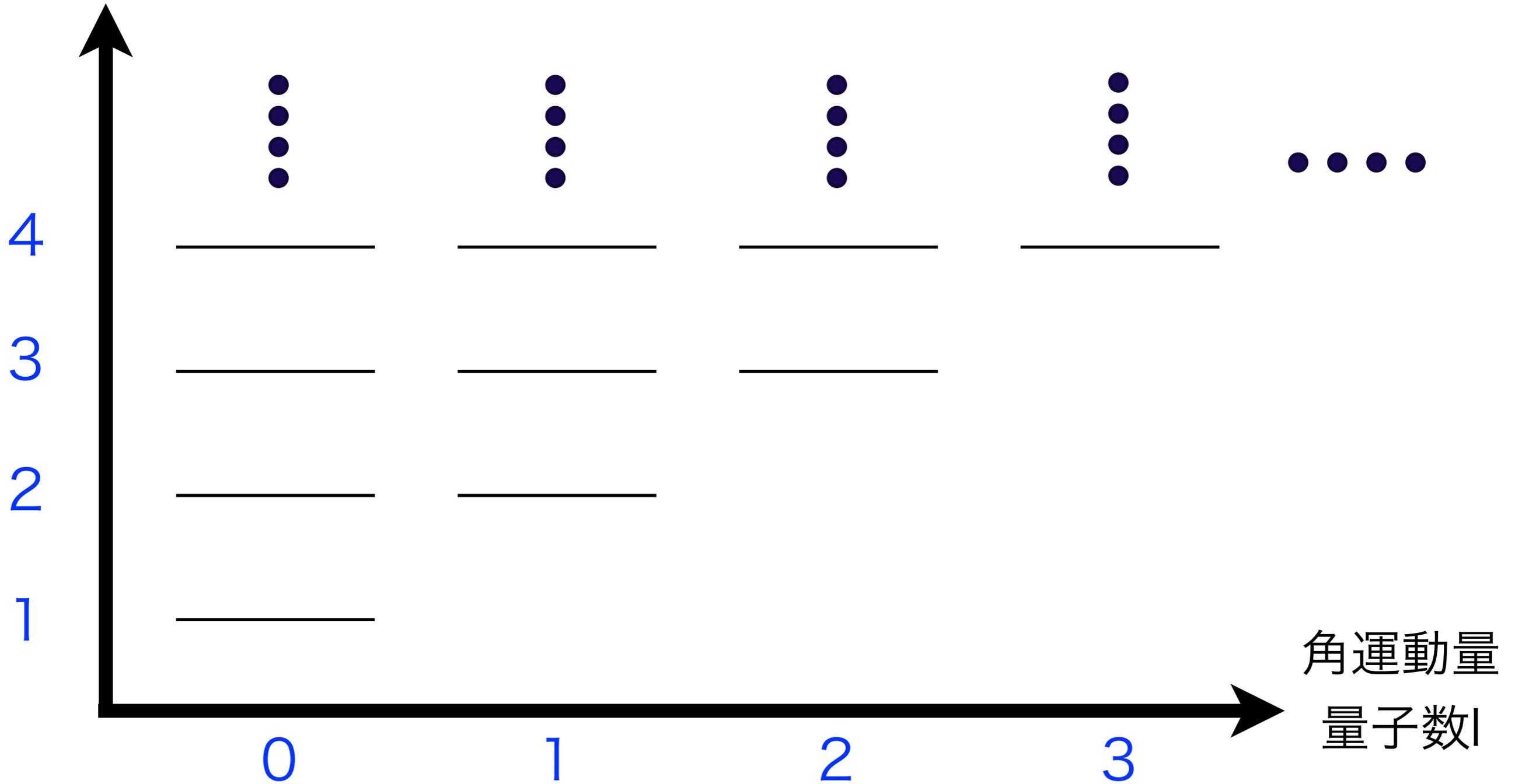
ここで、Lは[Laguerre陪多項式](#)、Yは[球面調和関数](#)。

Nは主量子数、lは角運動量量子数、mは磁気量子数と呼ばれる。

$$0 \leq l \leq N-1 \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

量子数とエネルギー準位の関係

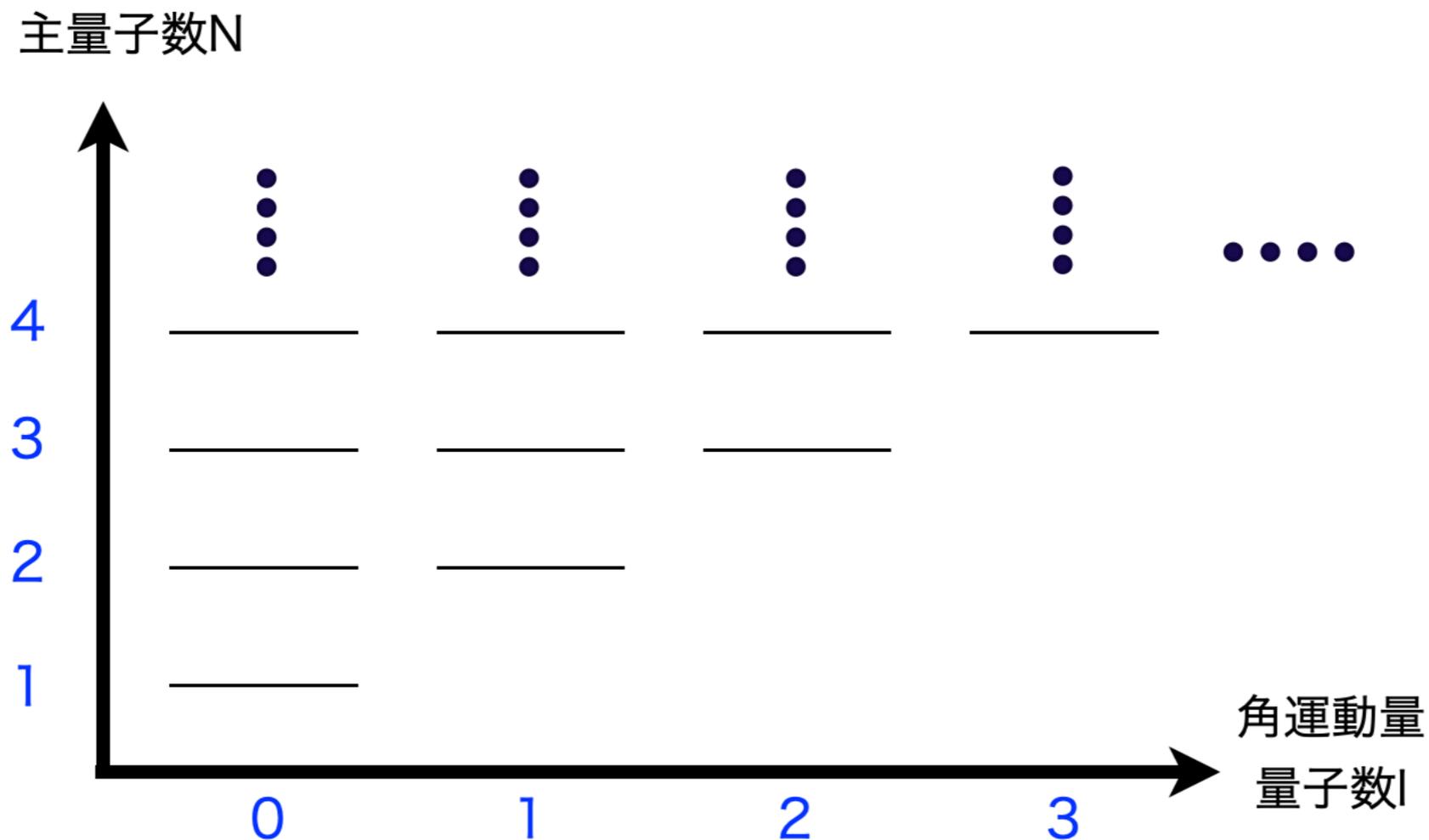
主量子数N



この記事で扱うこと

エネルギー準位に纏わる数理構造を二つの方法で明らかにする (参考文献 [McCoy & Caprio](#))

- ① スペクトル生成代数を使う方法
- ② 因数分解を使う方法



スペクトル生成代数 を用いる方法

動径部分のSchrödinger方程式の書き換え

❖ Schrödinger方程式の書き換え

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} + \frac{2\kappa m_e}{r \hbar^2} + 2E \frac{m_e}{\hbar^2} \right] \Psi(\mathbf{r}) = 0$$

❖ 変数分離 $\Psi(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r)$ の導入

$$\left[r \frac{d^2}{dr^2} + 2 \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r} + 2\kappa \frac{m_e}{\hbar^2} + 2E \frac{m_e}{\hbar^2} r \right] R_l(r) = 0$$

❖ 動径部分方程式の書き換え ($E < 0$)

$$\beta^2 = \frac{\kappa^2 m_e}{2|E| \hbar^2} \quad \alpha^2 = 2|E| \frac{m_e}{\hbar^2} = \left(\frac{m_e \kappa}{\beta \hbar^2} \right)^2 \quad \psi_l(t) = t^{\frac{1}{2}} R_l(t/\alpha) \quad t = \alpha r$$

$$\frac{1}{2} \left[-t \frac{d^2}{dt^2} - \frac{d}{dt} + \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{t} + t \right] \psi_l(t) = \beta \psi_l(t)$$

動径部分固有方程式 ($E < 0$) に潜む代数構造

❖ 演算子 N_0 を導入すると固有方程式は次のようになる。

$$N_0 = \frac{1}{2} \left[-t \frac{d^2}{dt^2} - \frac{d}{dt} + \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{t} + t \right]$$

$$N_0 \psi_l(t) = \beta \psi_l(t)$$

❖ 演算子 N_+, N_- を導入すると次の交換関係が成立する。

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \left[-t \frac{d^2}{dt^2} - \frac{d}{dt} + \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{t} - t \pm 2t \frac{d}{dt} \pm 1 \right]$$

$$[N_0, N_{\pm}] = \pm N_{\pm}, [N_+, N_-] = -2N_0$$

❖ この代数は **スペクトル生成代数** と呼ばれる。

❖ 対応するリー群は **ノンコンパクトリー群** である。

スペクトル生成代数 $su(1,1)$ の既約ユニタリ表現

❖ N_0, N_+, N_- が生成するリー代数は $su(1,1)$ である。

❖ $su(1,1)$ のカシミール演算子 (リー代数の要素)

$$C_{su(1,1)} = N_0^2 - \frac{1}{2} (N_+ N_- + N_- N_+)$$

❖ **無限次元** の既約ユニタリ表現が存在する。

- [V. Bargmann](#), *Annals of Mathematics*, Second Series, **48**: 568–640 (1947). 等

$$C_{su(1,1)} |k, m'\rangle = k(k-1) |k, m'\rangle \quad 2k \in \mathbb{Z}_{>0}$$

$$N_0 |k, m'\rangle = (k + m') |k, m'\rangle \quad m' \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$$

C, N₀, N₊, N₋ の役割

❖ N₀はエネルギーに対応する

$$N_0 \text{の固有値 } \beta \text{ に対して } \beta^2 = \frac{\kappa^2}{2|E|} \frac{m_e}{\hbar^2}$$

❖ N₊はエネルギーの高い状態を作り出す

$$|k, n+1\rangle \propto N_+ |k, n\rangle$$

❖ N₋はエネルギーの低い状態を作り出す

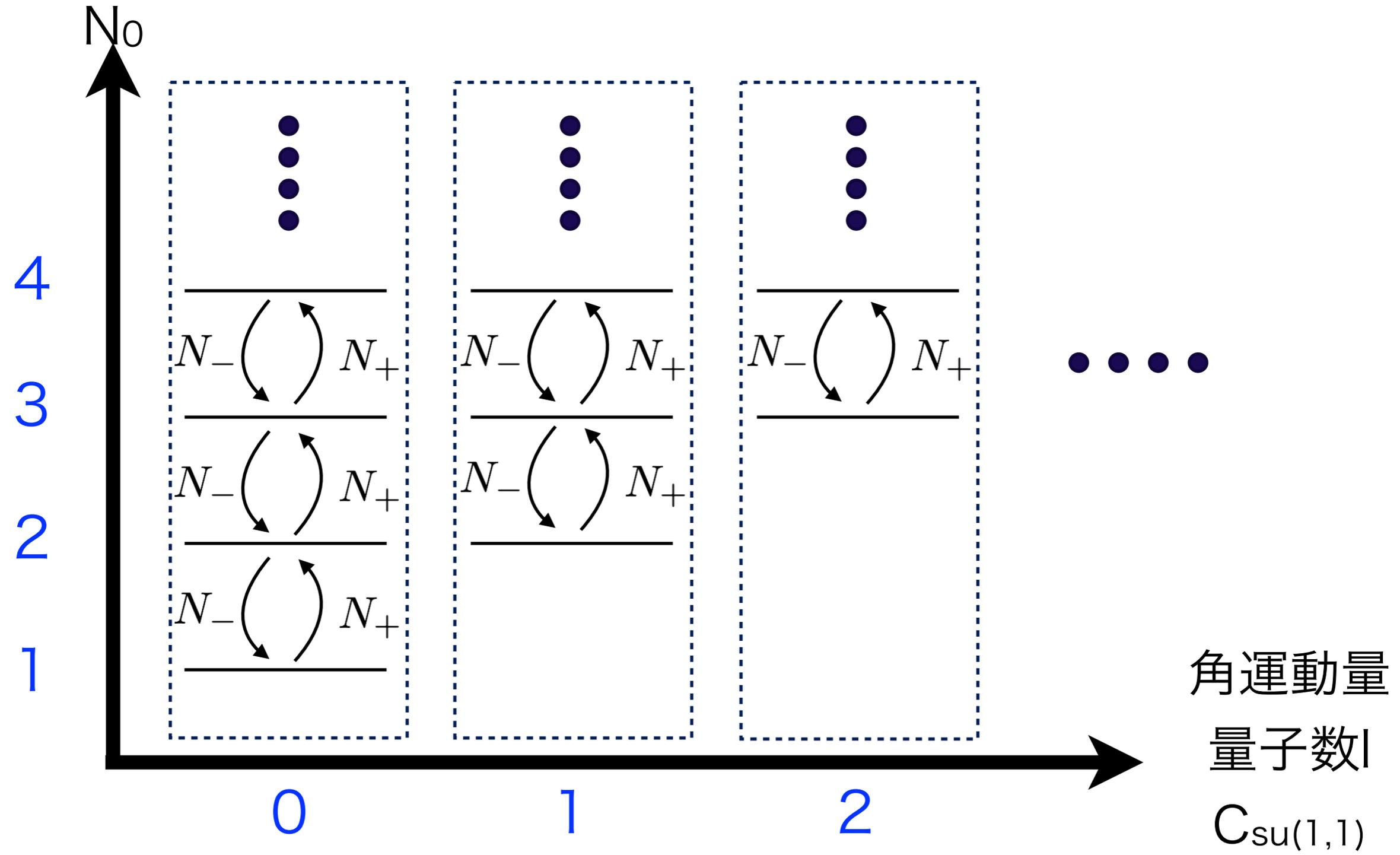
$$|k, n\rangle \propto N_- |k, n+1\rangle$$

❖ Cは角運動量量子数に対応する

$$C_{\text{su}(1,1)} = N_0^2 - \frac{1}{2} (N_+ N_- + N_- N_+) = l(l+1)$$

エネルギー準位とスペクトル生成代数

主量子数 N



因数分解を用いる解法

動径部分のSchrödinger方程式の書き換え

❖ Schrödinger方程式の書き換え

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} + \frac{2}{r} \frac{\kappa m_e}{\hbar^2} + 2E \frac{m_e}{\hbar^2} \right] \Psi(\mathbf{r}) = 0$$

❖ 変数分離 $\Psi(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r)$ の導入

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} \frac{\kappa m_e}{\hbar^2} + 2E \frac{m_e}{\hbar^2} \right] R_l(r) = 0$$

❖ 動径部分方程式の書き換え

$$\epsilon_l = 2E_l \frac{m_e}{\hbar^2}, \quad R_l(r) = \psi_l(r)/r$$

$$H_l \psi_l(r) := \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{r} \frac{\kappa m_e}{\hbar^2} \right] \psi_l(r) = \epsilon_l \psi_l(r)$$

動径部分のSchrödinger方程式の書き換え

♣ 次のように書くことができる。

$$a_l = \frac{d}{dr} + \frac{l}{r} - \frac{1}{l} \frac{\kappa m_e}{\hbar^2}$$

$$a_l^\dagger = -\frac{d}{dr} + \frac{l}{r} - \frac{1}{l} \frac{\kappa m_e}{\hbar^2}$$

$$c_l = -\frac{1}{l^2} \left(\frac{\kappa m_e}{\hbar^2} \right)^2$$

$$H_l(r) = a_l^\dagger a_l + c_l \quad l \geq 1$$

♣ これを動径部分ハミルトニアン の 因数分解 という。

二通りの因数分解

❖ 演算子間の交換関係は次のようになる。

$$[a_l, a_l^\dagger] = -\frac{2l}{r^2}$$

❖ 一方で

$$H_l(r) - \frac{2l}{r^2} = H_{l-1}(r)$$

❖ 従って

$$H_{l-1}(r) = a_l a_l^\dagger + c_l$$

$$H_l(r) = a_{l+1} a_{l+1}^\dagger + c_{l+1} = a_l^\dagger a_l + c_l$$

演算子 a_l^\dagger の性質

❖ H_l の固有値・固有状態が与えられているとき

$$H_l \psi_{l,k} = \epsilon_{l,k} \psi_{l,k}$$

❖ 次の式が成立する

$$\begin{aligned} H_{l+1} a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} &= \left[a_{l+1}^\dagger a_{l+1} + c_{l+1} \right] a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} \\ &= \left[a_{l+1}^\dagger (H_l - c_{l+1}) + c_{l+1} a_{l+1}^\dagger \right] \psi_{l,k} \\ &= \epsilon_{l,k} a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} \end{aligned}$$

❖ $a_{l+1}^\dagger \psi_{l,k} \neq 0$ ならばこれは H_{l+1} の固有状態である

❖ a_l^\dagger は角運動量量子数が高いがエネルギーが同じ状態を与える

演算子 a_l の性質

❖ H_l の固有値・固有状態が与えられているとき

$$H_l \psi_{l,k} = \epsilon_{l,k} \psi_{l,k}$$

❖ 次の式が成立する

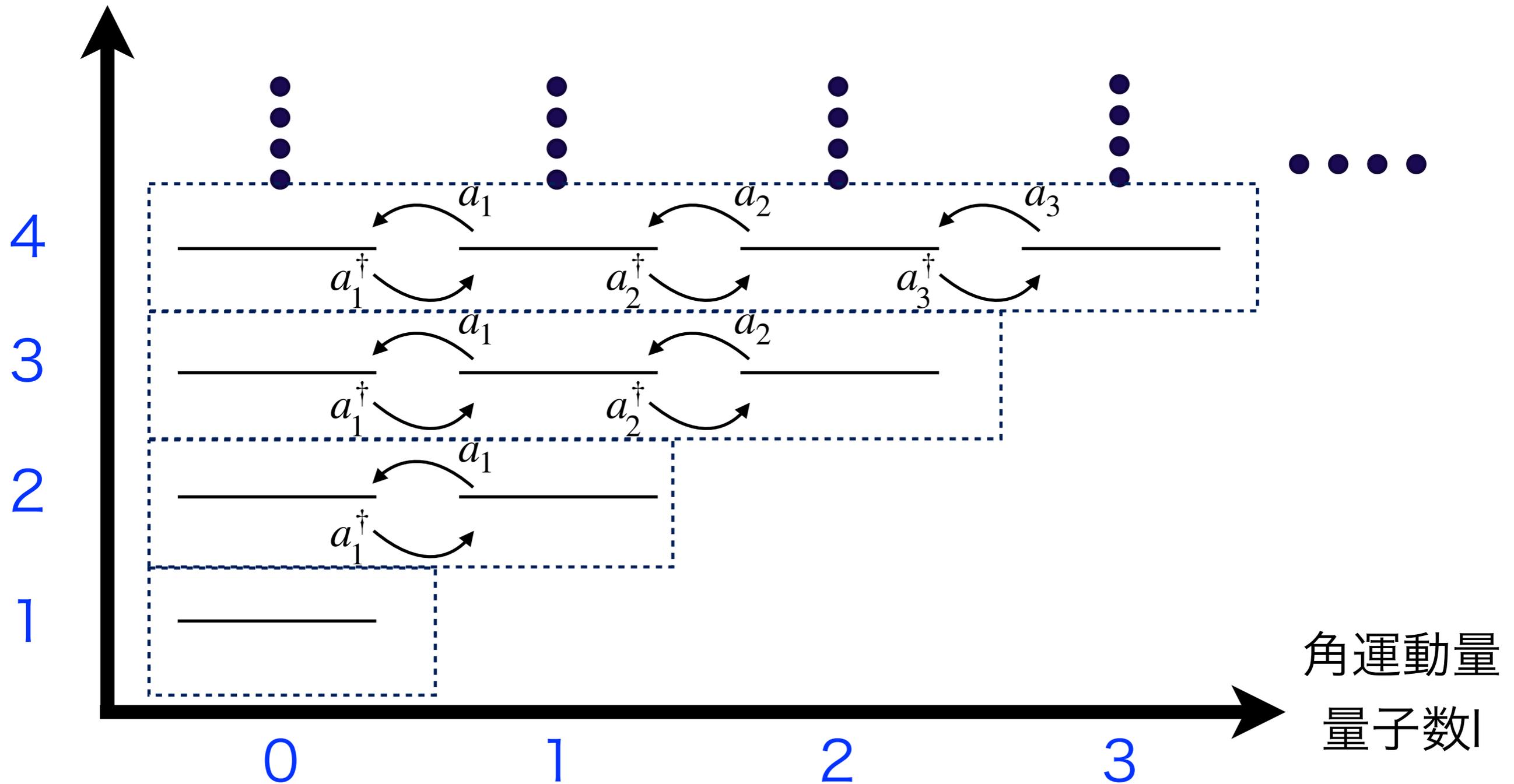
$$\begin{aligned} H_{l-1} a_l \psi_{l,k} &= \left[a_l a_l^\dagger + c_l \right] a_l \psi_{l,k} \\ &= \left[a_l (H_l - c_l) + c_l a_l \right] \psi_{l,k} \\ &= \epsilon_{l,k} a_l \psi_{l,k} \end{aligned}$$

❖ $a_l \psi_{l,k} \neq 0$ ならばこれは H_{l-1} の固有状態である

❖ a_l は角運動量量子数が低いエネルギーと同じ状態を与える

エネルギー準位と演算子 a_l, a_l^\dagger

主量子数N



まとめ

エネルギー準位と二つの方法の関係

縦糸 (スペクトル生成代数の方法)

横糸 (因数分解の方法)

主量子数N

