水素様原子に対する Klein-Gordon 方程式（極座標変数分離＆ラゲール陪多項式を用いた解法）

adhara*

2018 年 5 月 20 日

目次

* Twitter @adhara_mathphys

1　問題

　水素様原子に対する Klein-Gordon 方程式、

$$\left[\left(E+\frac{\kappa}{r}\right)^2+\hbar^2c^2\nabla^2-m_e^2c^4\right]\Psi=0 \tag{1}$$

を解くことを考える。

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}=\kappa>0 \tag{2}$$

ここで、Z は原子核の価数である。また、m_e は正確には電子そのものの質量というよりは換算質量である。

$$E'=\frac{E}{c\hbar} \tag{3}$$

$$\kappa'=\frac{\kappa}{c\hbar} \tag{4}$$

$$m_e'=\frac{m_ec}{\hbar} \tag{5}$$

とおくと、

$$\left[\left(E'+\frac{\kappa'}{r}\right)^2+\nabla^2-m_e'^2\right]\Psi=0 \tag{6}$$

中心力ポテンシャルの問題なので、球座標表示 (r, θ, ϕ) で解くことができる。中心力下ポテンシャルでは、よく知られているように角運動量演算子 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times (-\mathrm{i}\nabla_{\boldsymbol{r}})$ に対して、$\boldsymbol{L}^2$ が保存する。球座標表示にして、角運動量演算子を用いると Klein-Gordon 方程式は

$$\left[\left(E' + \frac{\kappa'}{r}\right)^2 + \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\boldsymbol{L}^2}{r^2} - m_e'^2\right]\Psi = 0 \tag{7}$$

のように書き換えられる。よく知られているように角度部分と動径部分は変数分離することが出来る、すなわち球面調和関数を用いて、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r) \tag{8}$$

と書くことが出来る。整数 l, m はそれぞれ角運動量量子数、磁気量子数と呼ばれ、$l \geq 0, -l \leq m \leq l$ である。

ここで、$Y_{lm}(\theta, \phi)$ は L^2, L_z の同時固有状態であり、

$$\boldsymbol{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{9}$$

$$\boldsymbol{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{10}$$

である。さらに規格化条件

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \left|Y_{lm}(\theta, \phi)\right|^2 = 1 \tag{11}$$

が成立している。

したがって、動径部分の固有方程式

$$\left[\left(E' + \frac{\kappa'}{r}\right)^2 + \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} - m_e'^2\right] R_l(r) = 0 \tag{12}$$

あるいは少し書き換えて、

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1) - \kappa'^2}{r^2} + \frac{2E'\kappa'}{r} + (E'^2 - m_e'^2)\right] R_l(r) = 0 \tag{13}$$

に帰着する。以下、動径部分の関数 $R_l(r)$ をラゲール陪多項式を用いて表すことを考える。

2 エネルギースペクトル導出の準備

2.1 一回微分の項の消去

関数

$$\varphi_l(r) = rR_l(r) \tag{14}$$

を導入すると、

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1) - \kappa'^2}{r^2} + \frac{2E'\kappa'}{r} + (E'^2 - m_e'^2)\right] \varphi_l(r) = 0 \tag{15}$$

のように、一回微分の項を消去することが出来る。

ここで、

$$A = 2E'\kappa' > 0 \tag{16}$$

$$B = -(E'^2 - m_e'^2) > 0 \quad (E < 0) \tag{17}$$

を導入すると、

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1) - \kappa'^2}{r^2} + \frac{A}{r} - B\right]\varphi_l(r) = 0 \tag{18}$$

となる。

ここで $\tilde{l} > 0$ を、

$$\tilde{l}(\tilde{l}+1) = l(l+1) - \kappa'^2 \tag{19}$$

を満たす実数とする。すなわち、二次方程式を解くことにより、

$$\tilde{l} = \frac{-1 + \sqrt{(2l+1+2\kappa')(2l+1-2\kappa')}}{2} \tag{20}$$

と定まる。この時、

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} + \frac{A}{r} - B\right]\varphi_l(r) = 0 \tag{21}$$

となる。

2.2 ラゲール関数に関する関係式

ラゲール関数

$$L_n^\alpha(x) = \frac{(\alpha+1)_n}{n!} M(-n;\alpha+1;x) \tag{22}$$

を用いて[*1]関数

$$\Phi_n^\alpha(x) = e^{-x/2} x^{(\alpha+1)/2} L_n^\alpha(x) \tag{23}$$

を定義すると、

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} + \frac{2n+\alpha+1}{2x} - \frac{\alpha^2-1}{4x^2}\right]\Phi_n^\alpha(x) = 0 \tag{24}$$

が成立している。実は、ラゲール関数を n が実数になるように拡張可能であり、これによって定義される Φ_n^α についても式 24 は成立する。[*2]

3 エネルギースペクトルの導出

式 21 と式 24 を見比べて、

$$r = r'/\sqrt{4B} \tag{25}$$

[*1] $M(\alpha;\beta;x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_k}{(\beta)_k} \frac{x^k}{k!}$ は第一種合流型超幾何関数

[*2] 非負整数 n を実数 ν に拡張する場合は $L_\nu^\alpha(x) = \frac{\Gamma(\alpha+\nu+1)}{\Gamma(\nu+1)\Gamma(\alpha+1)} M(-n;\alpha+1;x)$

を導入すると、式 21 は

$$\left[\frac{d^2}{dr'^2} - \frac{1}{4} + \frac{A/\sqrt{B}}{2r'} - \frac{(2\tilde{l}+1)^2 - 1}{4r'^2}\right]\varphi_l(\sqrt{4B}\boldsymbol{r}') = 0 \tag{26}$$

のように変形でき、式 24 と似た形になっていることがわかる。すなわち、26 の解は

$$\varphi_l(\sqrt{4B}r') = \Phi^{2\tilde{l}+1}_{A/\sqrt{4B}-\tilde{l}-1}(r') \tag{27}$$

$$= e^{-r'/2}r'^{\tilde{l}+1}L^{2\tilde{l}+1}_{A/\sqrt{4B}-\tilde{l}-1}(r') \tag{28}$$

となることが分かる。

　束縛状態において波動関数が $r \to \infty$ で減衰するという境界条件より、$A/\sqrt{4B} - \tilde{l} - 1$ は非負整数となる必要がある。[*3] すなわち、

$$A/\sqrt{4B} - \tilde{l} - 1 = n - 1 \quad (n \in \mathbb{Z}_+) \tag{29}$$

*3 実は非整数の正実数 n に拡張したラゲール多項式は $x \to \infty$ で $L_n(x) \to x^n e^x$ のように発散する。また、負実数 n の多項式については、$L_n(x) \to e^x x^{-n-1}$ のように発散する。陪多項式についても同様。これの証明は別の機会に書く。

とおける。したがって、

$$(n+\tilde{l})^2 = \frac{E'^2\kappa'^2}{m_e'^2 - E'^2} \tag{30}$$

$$E' = \frac{m_e'}{\sqrt{1+\frac{\kappa'^2}{(n+\tilde{l})^2}}} \tag{31}$$

$$E = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1+\frac{\kappa^2}{c^2\hbar^2(n+\tilde{l})^2}}} \tag{32}$$

となる。

■非相対論極限

非相対論的極限は、

$$\kappa' \ll 1 \tag{33}$$

を考えることで出る。

$$\tilde{l} = \frac{-1+\sqrt{(2l+1)^2-\kappa'^2}}{2} \tag{34}$$

$$= l - \frac{\kappa'^2}{4(2l+1)} + O(\kappa'^4) \tag{35}$$

これより、

$$E = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1+\frac{\kappa^2}{c^2\hbar^2(n+l)^2}+O(\kappa'^4)}} \tag{36}$$

$$= m_e c^2\left(1 - \frac{\kappa^2}{2c^2\hbar^2(n+l)^2} + O(\kappa'^4)\right) \tag{37}$$

となる。この表式において、$m_e c^2$ の項を差し引いて $O(\kappa'^4)$ を無視すれば、Schroedinger 方程式より求まる Rydberg の公式や縮重度を再現することが容易に確かめられる。

■相対論効果が無視できない場合の偶然縮退について

エネルギーは角運動量 l と式 29 で導入した n の二種類の量子数から定まることがわかる。これらは、エネルギーの式 32 において、$n+\tilde{l}(l,\kappa')$ の形[*4]で出てくることがわかる。ここで、偶然縮退、すなわち異なる組 $(n,l)\neq(n',l')$ でエネルギーが同じになることがあるかどうかを考える。[*5]これを考えるためには、$\tilde{l}$ をあらわに書き下せば良い。すなわち、

$$\begin{aligned}&n+\frac{-1+\sqrt{(2l+1+2\kappa')(2l+1-2\kappa')}}{2}\\=\,&n'+\frac{-1+\sqrt{(2l'+1+2\kappa')(2l'+1-2\kappa')}}{2}\end{aligned}$$

となる条件を考える。すると、

$$\begin{aligned}&n-n'\\=\,&\frac{\sqrt{(2l+1+2\kappa')(2l+1-2\kappa')}-\sqrt{(2l'+1+2\kappa')(2l'+1-2\kappa')}}{2}\end{aligned} \tag{38}$$

*4 あえて $\tilde{l}$ が l,κ' の関数であることを強調した

*5 非相対論極限では $\tilde{l}(l,\kappa')=l$ としてよく、$n+l=n'+l'$ を満たせば両量子数の組においてエネルギーは一致する。

となる。一般の実数の κ' であり、[*6]、左辺がゼロではない整数のとき、右辺が整数となる様な l, l' の組みを見出すことはできないと考えられる。

[*6] 現実の物理量としては微細構造定数を表すことになる