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)

はじめに

量子論以前：古典論では未解決だった問題

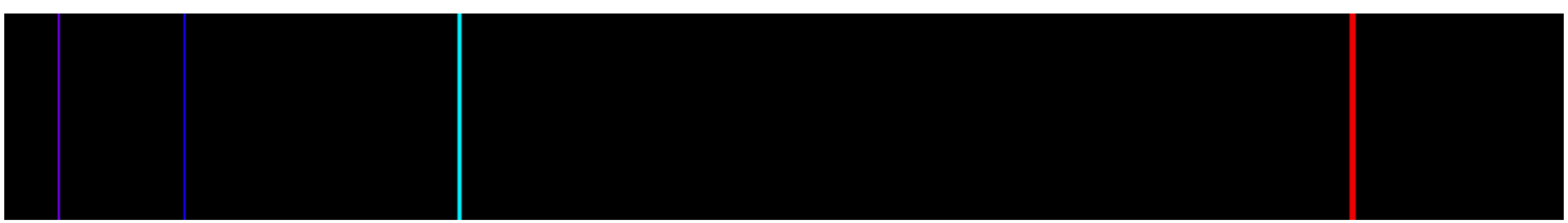
❶原子周期表 Mendeleev周期表提案(1869)まだ下のような形ではなかったが

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

❷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）

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left| \frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right|$$

Balmer系列はn=2のケース

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.0973731568508(65) \times 10^7 \mathrm{m}^{-1}$$

2014 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

$$m_e v r = \frac{Nh}{2\pi} \qquad N = 1,2,3,\cdots$$

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
- Bohrの量子化条件はde Broglie波が定在波となる条件

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

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）。

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

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。

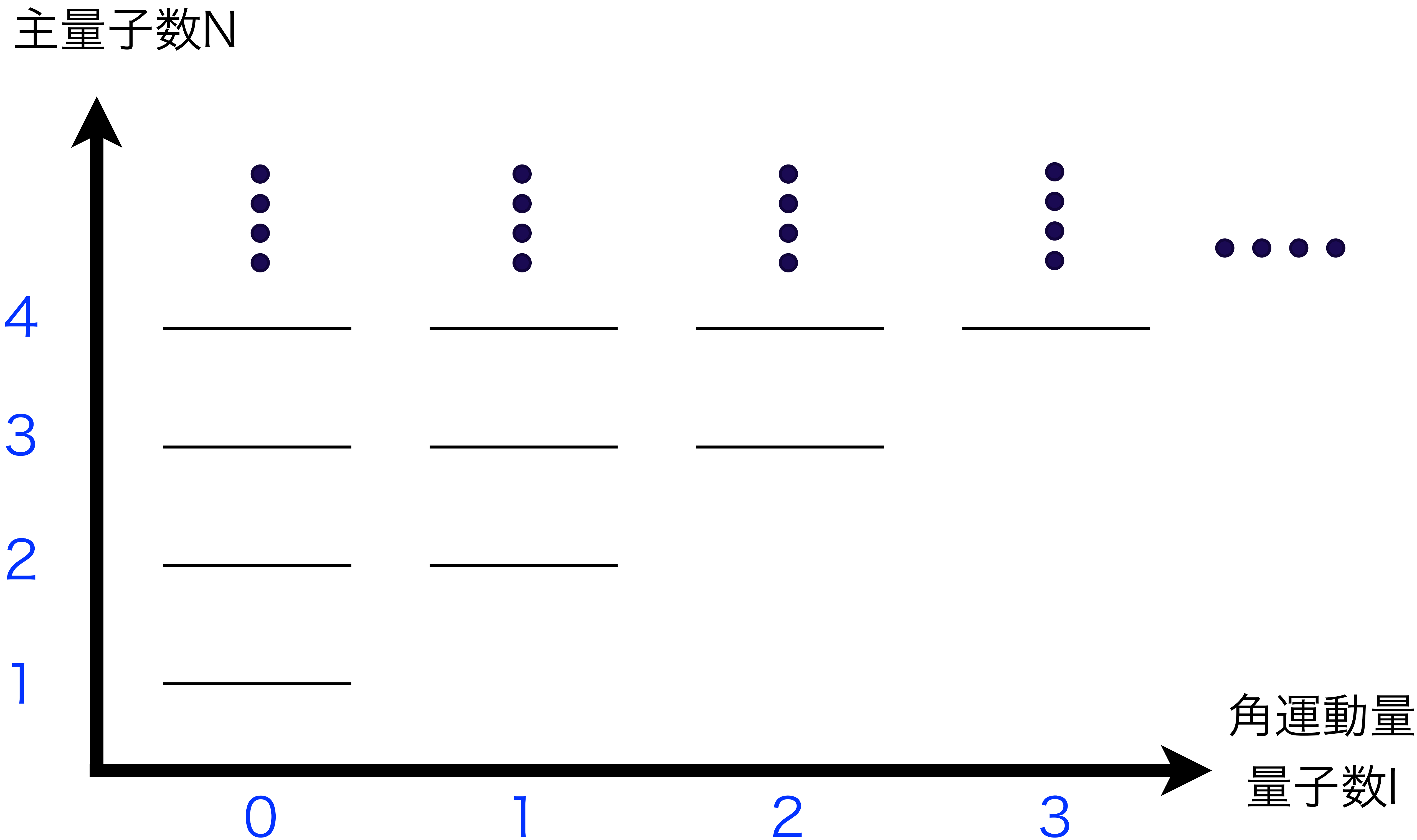
$$\Psi_{Nlm}(r,\theta,\phi) = c_l e^{-\alpha_N r}\left(\alpha_N r\right)^l L_{N-l-1}^{2l+1}\left(2\alpha_N r\right)Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad \alpha_N = \frac{\kappa m_e}{N\hbar^2}$$

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。

$$0 \le l \le N-1 \qquad m = -l, -l+1, \cdots, l-1, l$$

量子数とエネルギー準位の関係

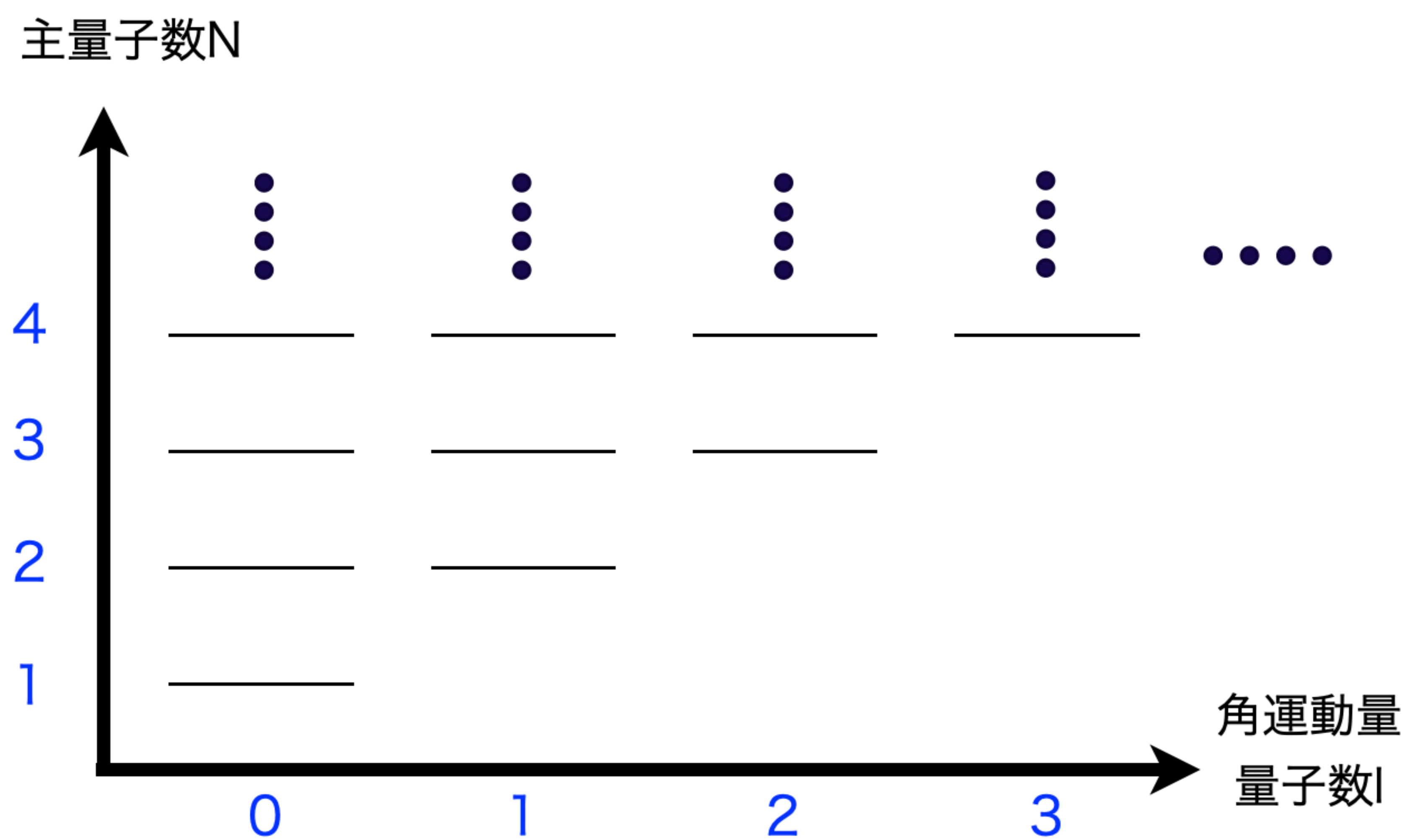


この記事で扱うこと

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

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

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

✤変数分離 $\Psi(\boldsymbol{r})=Y_{lm}(\theta,\phi)R_l(r)$ 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)

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

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

動径部分固有方程式（E<0）に潜む代数構造

✤演算子N_0を導入するとの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）

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

✤**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

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

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

C, N$_0$, N$_+$, N$_-$ の役割

✤N$_0$はエネルギーに対応する

N$_0$の固有値β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

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

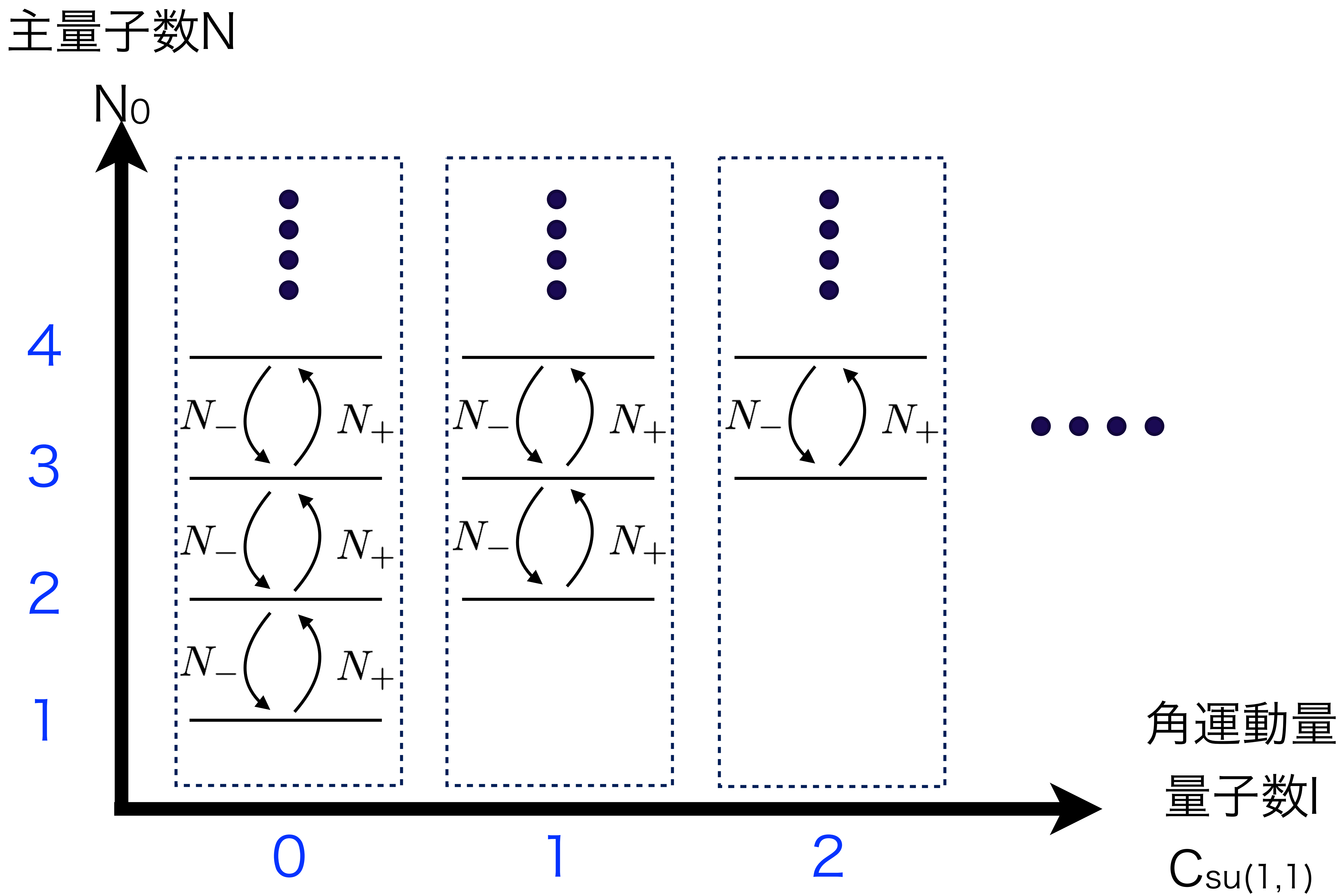
✤N$_-$はエネルギーの低い状態を作り出す

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

✤Cは角運動量量子数に対応する

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

エネルギー準位とスペクトル生成代数



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

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

✤変数分離 $\Psi(\boldsymbol{r})=Y_{lm}(\theta,\phi)R_l(r)$ 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

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

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

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。

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

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

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

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

✤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

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

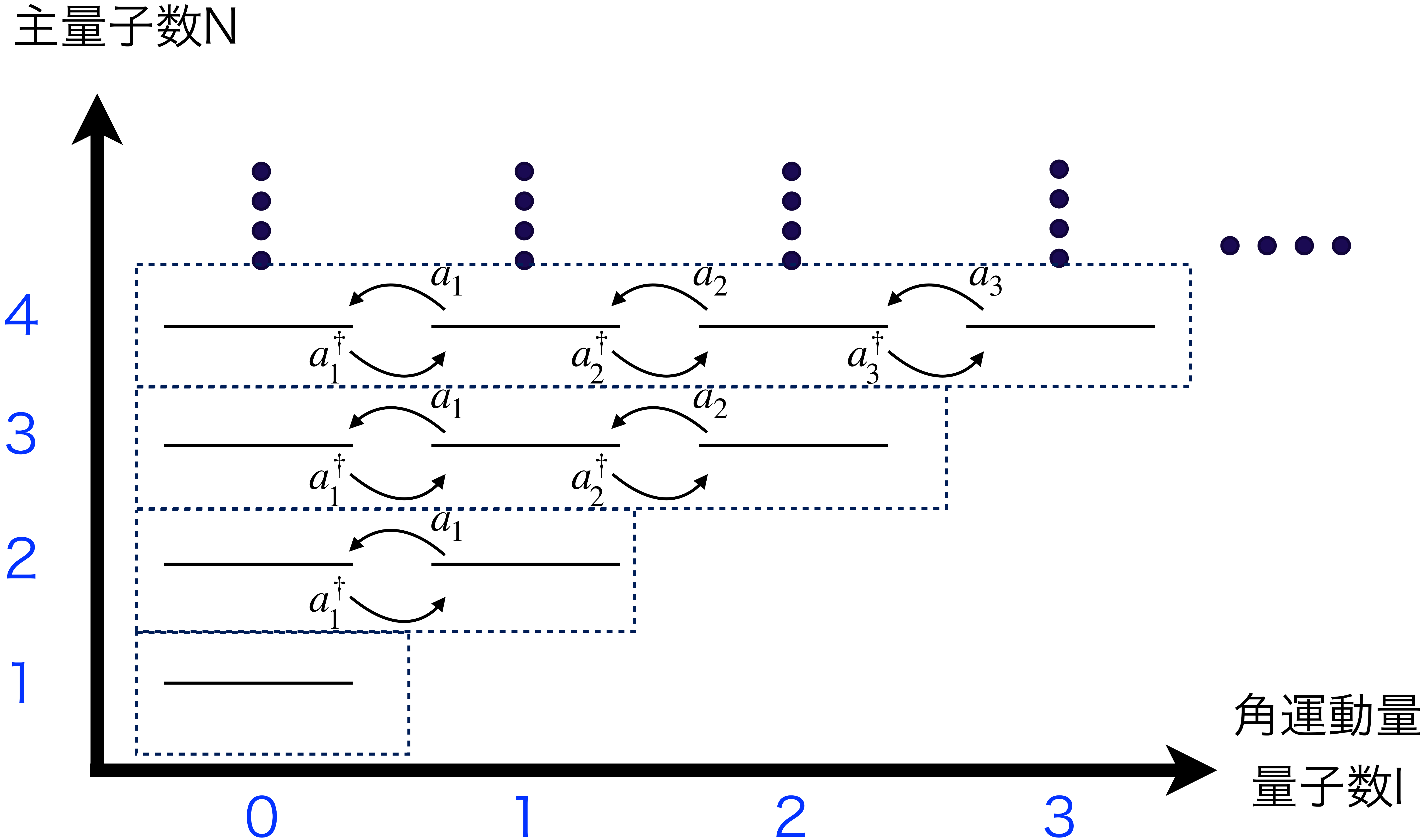
✤次の式が成立する

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

✤ $a_l \psi_{l,k} \neq 0$ 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がエネルギーが同じ状態を与える

エネルギー準位と演算子 $a_l, a_l^\dagger$



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）