

1 水素原子のボーア模型とその問題点

ニールスボーア (N.Bohr) の水素原子模型 (1912-13 年) は古典物理学では説明できなかった性質を具体的に計算する処方を初めて与え、原子のイメージを形成する上で、大きな役割を果たしてきた。そして、その基本的な考え方は前期量子論と呼ばれ、量子力学形成により、その理論的、概念的な不十分性が明らかにされ続けている。

しかし、量子力学成立後も真実 (= 量子力学の与える結果) とは程遠いイメージが依然として強く残っている。長岡半太郎という日本人もからんでつくられた「原子の太陽系モデル」、すなわち、「原子の内部では原子核のまわりを電子が回っている」という物理常識がある。負電荷を持つ電子と正電荷をもつ原子核の間の電気力と「回っている」ことによる遠心力が釣り合っているという、初等物理の常識が通用すると思われる！

電子のような荷電粒子が円運動もその一例であるような加速度運動を行うと光を放射しながら電子のエネルギーはあっという間もないくらい直ぐに減衰することは電磁気学で知られているにもかかわらず！

ボーアの水素原子模型の問題点は次のようにまとめられる。

1. 電子の角運動量はプランク定数 h の整数倍に限られるという量子条件 (仮定) は不自然であること。角運動量などの量子化を説明すべきであるのに、仮定している。
2. 水素原子がつぶれない理由、すなわち電磁気学に反して水素原子が安定して存在する根拠を説明できないこと。
3. エネルギーと半径以外の物理量を計算する処方がない。
4. 水素以外の系への適用はできない。
5. 電子の時々刻々の空間的位置は確定しているという古典的軌道概念が有効であることを暗黙のうちに仮定している。これは他の実験で示される電子の波動的性質と矛盾する。(電子が人工衛星または惑星のように公転しているというイメージ。)
6. 水素原子のスペクトルの微細構造が説明できない。

2 水素原子のハミルトニアンとシュレディンガー方程式

水素原子は陽子と電子から構成される 2 粒子系である。しかし、陽子の質量 m_p が電子の質量 m_e の約 1840 倍であるので、まず、水素原子の運動と構造を無限大の質量をもつ陽子のまわりの運動する電子として近似的に記述する。陽子の位置を原点に選び、電子の位置を点 (x, y, z) としたとき、シュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{r} \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (2.1)$$

と書ける。(国際単位系を使用しないで計算する便宜を考慮して、クーロン・ポテンシャルの定数部分を括弧で囲んでおく。)クーロン・ポテンシャルのような球対称ポテンシャルの場合には、ハミルトニアン LAPLACE 演算子を極座標で表して、かつ角運動量の 2 乗の演算子 $\hat{\ell}^2$ で次のように表すと計算が容易になる。

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2 \hbar^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\ell}^2}{r^2 \hbar^2}. \quad (2.2)$$

ここで、波動関数 ψ を動径部分 $R(r)$ と角度部分としての球面調和関数 $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ の積という変数分離型として求める:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z) = R(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi). \quad (2.3)$$

この解をシュレディンガー方程式に代入して、球面調和関数が角運動量の 2 乗の演算子の固有関数であること

$$\hat{\ell}^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

を用いると、動径方向の波動関数 $R(r)$ が満たすべき微分方程式

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left[E + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right] R(r) = 0 \quad (2.5)$$

が得られる。一般には、エネルギーの符号はプラスまたはマイナスのいずれも可能で、それに応じて解 $R(r)$ も求まるので、場合分けして議論する。

3 束縛状態 ($E < 0$) に対する解

計算上の都合のために次のような変換を行う。

$$E \equiv -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (3.1)$$

$$\rho \equiv 2kr \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dr} = 2k \frac{d}{d\rho}, \quad \frac{d^2}{dr^2} = 4k^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \quad (3.2)$$

$$R(r) = R\left(\frac{\rho}{2k}\right) \equiv \tilde{R}(\rho). \quad (3.3)$$

ここで、 k は波数に相当する量で、 ρ は無次元の量であることに注意する。また、関数形 $\tilde{R}(\rho)$ は元の関数形 $R(r)$ とは異なる。式(3.1,3.2,3.3)を式(2.5)に代入して、整理すると

$$\frac{d^2 \tilde{R}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\tilde{R}}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\beta}{k\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] \tilde{R} = 0. \quad (3.4)$$

ここで

$$\beta \equiv \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right] \frac{m_e e^2}{\hbar^2}. \quad (3.5)$$

波動関数 (ψ または \tilde{R}) は、次に示すように、無限遠方で漸近的に $\exp(-\rho/2)$ 近くのように減衰することがわかる。式(3.4)は $\rho \rightarrow \infty$ で

$$\frac{d^2 \tilde{R}}{d\rho^2} - \frac{1}{4} \tilde{R} \approx 0 \quad (3.6)$$

となる。この漸近解 $\exp(\pm\rho/2)$ のうち、発散しない解は $\exp(-\rho/2)$ である。したがって、 \tilde{R} を $\exp(-\rho/2)$ と別の関数 $u(\rho)$ との積として求める。

$$\tilde{R} = \exp(-\rho/2) \cdot u(\rho), \quad (3.7)$$

$$\rightarrow \frac{d\tilde{R}}{d\rho} = -\frac{1}{2} \exp(-\rho/2) u(\rho) + \exp(-\rho/2) \frac{du(\rho)}{d\rho}, \quad (3.8)$$

$$\rightarrow \frac{d^2 \tilde{R}}{d\rho^2} = \frac{1}{4} \exp(-\rho/2) u(\rho) - \exp(-\rho/2) \frac{du(\rho)}{d\rho} + \exp(-\rho/2) \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} \quad (3.9)$$

これらの結果を式(3.4)に代入すると、関数 $u(\rho)$ の満たすべき方程式

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{du}{d\rho} + \left[\left(\frac{\beta}{k} - 1 \right) \frac{1}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] u = 0 \quad (3.10)$$

が得られる。この微分方程式の解を級数の形で求める。

$$u(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \rho^{\nu+s} = c_0 \rho^s + c_1 \rho^{s+1} + \dots, \quad (c_0 \neq 0), \quad (3.11)$$

$$\rightarrow \frac{du(\rho)}{d\rho} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} (\nu+s) \rho^{\nu+s-1}, \rightarrow \frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} (\nu+s)(\nu+s-1) \rho^{\nu+s-2} \quad (3.12)$$

これらの関係式を式(3.10)に代入して整理すると

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} (\nu+s)(\nu+s-1) \rho^{\nu+s-2} + \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} 2(\nu+s) \rho^{\nu+s-2} - \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} (\nu+s) \rho^{\nu+s-1} \\ &+ \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \left(\frac{\beta}{k} - 1 \right) \rho^{\nu+s-1} - \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \cdot \ell(\ell+1) \rho^{\nu+s-2} \end{aligned} \quad (3.13)$$

となる。この式は恒等式として成立しなければならないので ρ の各次数ごとに係数がゼロでなければならない。

まず、最低次 ρ^{s-2} の係数がゼロでなければならないので

$$0 = s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) = (s-\ell)(s+\ell+1), \quad (3.14)$$

$$\rightarrow s = \ell \text{ または } s = -(\ell+1). \quad (3.15)$$

ここで $s = -(\ell+1)$ の適否を吟味する。この場合、

$$u(\rho) = c_0 \frac{1}{\rho^{\ell+1}} + c_1 \frac{1}{\rho^\ell} + c_2 \rho^{1-\ell} + \dots \quad (3.16)$$

となり、原点 $\rho = 0$ で発散するので、波動関数の動径方向成分としては不適である。したがって、波動関数の境界条件より $s = \ell$ のみが可能である。

次に、一般項 $\rho^{\nu+\ell-2}$ の係数がゼロでなければならないので

$$0 = c_\nu(\nu+\ell)(\nu+\ell-1) + c_\nu 2(\nu+\ell) - c_{\nu-1}(\nu+\ell-1) + c_{\nu-1}(\nu-1) - c_\nu \ell(\nu+\ell) \quad (3.17)$$

$$\rightarrow c_\nu \nu(\nu+2\ell+1) = c_{\nu-1}(\nu+\ell-n) \quad (3.18)$$

となる。この式は展開係数を c_0, c_1, \dots と次々に決める漸化式となっている。ここで定数

$$\frac{\beta}{k} = \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right] \frac{m_e e^2}{\hbar^2} \frac{1}{k} \equiv n \quad (3.19)$$

を導入した。波動関数の境界条件、すなわち、 $r \rightarrow \infty (\rho \rightarrow \infty)$ で

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \tilde{R}(\rho)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \rightarrow 0 \quad (3.20)$$

となるべきであることを考慮する。この条件は今の場合、関数 $u(\rho)$ が ρ の級数展開において有限項で終わるべきことを意味する。したがって 式 (3.19) で導入された定数は自然数でなければならない。 ($n = 1, 2, 3, \dots$)

整数 ν がある値 ν_0 で $c_\nu = 0$ となるためには

$$0 = c_{\nu_0-1}(\nu_0 + \ell - n) \rightarrow \nu_0 = n - \ell \quad (3.21)$$

となる。ここで ν は展開係数の次数であるので、 $\nu_0 \geq 1$ である。したがって $\ell \leq n-1$ となる。これまでに登場した量子数 (quantum number) をまとめる：

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.22)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (3.23)$$

$$m_\ell = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell, \quad (3.24)$$

n は主量子数 (principal quantum number), ℓ は方位量子数 (azimuthal quantum number), m_ℓ は磁気量子数 (magnetic quantum number) と呼ばれる。特に、 ℓ は分

光学の歴史的な事情 (括弧内はスペクトルの形に表れる性質による命名) から

$$\ell = 0 : s \text{ 軌道 (sharp),} \quad (3.25)$$

$$\ell = 1 : p \text{ 軌道 (polar),} \quad (3.26)$$

$$\ell = 2 : d \text{ 軌道 (diffuse),} \quad (3.27)$$

$$\ell = 3 : f \text{ 軌道 (fine),} \quad (3.28)$$

$$\ell = 4 : g \text{ 軌道,} \quad (3.29)$$

$$\ell = 5 : h \text{ 軌道,} \quad (3.30)$$

$$\ell = 6 : i \text{ 軌道} \quad (3.31)$$

という名称がある。(f 軌道以上の (量子) 軌道名は英語のアルファベット順となる。)

ここで、(量子) 軌道という英語表現について、古典的軌道に対して orbit を、それと区別するために、量子数の組 (n, ℓ) により指定される量子力学的な軌道として orbital と呼ぶことに注意する。(量子) 軌道 (orbital) とは、電子の時々刻々の運動の道筋 (古典的な軌道) という意味ではなく、量子数の組 (n, ℓ) により区別される電子の存在確率の空間的分布を意味する。

4 固有値とエネルギー準位、殻構造

固有値は、式 (3.1, 3.5, 3.19) より

$$E_n = - \left(\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} = - \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \right) \frac{1}{n^2}, \quad (4.1)$$

$$\left(\approx - \frac{13.6\text{eV}}{n^2} \right) \quad (4.2)$$

となる。ここで次の諸点を注意する。

1. 式 (4.1) は、量子条件という仮定から出発するボーア模型の結果と一致しているが、量子力学では波動関数の境界条件 (一価連続有限) から主量子数依存性、すなわちエネルギーの量子化が起こる。
2. エネルギーが主量子数 n にのみに依存し、方位量子数、磁気量子数にはよらないこと。エネルギーは量子数 ℓ, m_ℓ については縮退 (縮重) している。これはクーロン・ポテンシャルが球対称であることに起因する。
3. 基底状態、すなわち、 $n = 1$ の場合、 $\ell = 0$ 、角運動量の値はゼロとなること。「常識」(= ボーア模型の描像) とは違って、電子は決して回転していることにはならない。また、 $\ell \neq 0$ の場合も、波動関数の方向依存性の大きさが離散的である (= 方向が量子化されている) が、古典論のように、単純に回転しているわけではない。

陽子を静止させた近似 (陽子の質量を無限大にした近似) において、リュドベリ一定数 (Rydberg constant) R_∞ を次式で定義する。

$$E_n = -\frac{R_\infty ch}{n^2}, \quad (4.3)$$

$$R_\infty \equiv \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \left(\frac{m_e e^4}{4\pi c \hbar^3} \right) = \frac{m_e e^4}{8c\epsilon_0^2 \hbar^3} = 1.09737318 \times 10^7 \text{m}^{-1}. \quad (4.4)$$

以上の結果を考慮して、電子のエネルギー準位 (同じエネルギーをもつ量子状態群) の中で、エネルギーの低いものを図示する。そして、量子状態の遷移に伴って放出 (または吸収) されるスペクトル系列 ($n = 1$ のエネルギー準位への遷移を意味するライマン系列と $n = 2$ のエネルギー準位への遷移を意味するバルマー系列) も併せて示す。

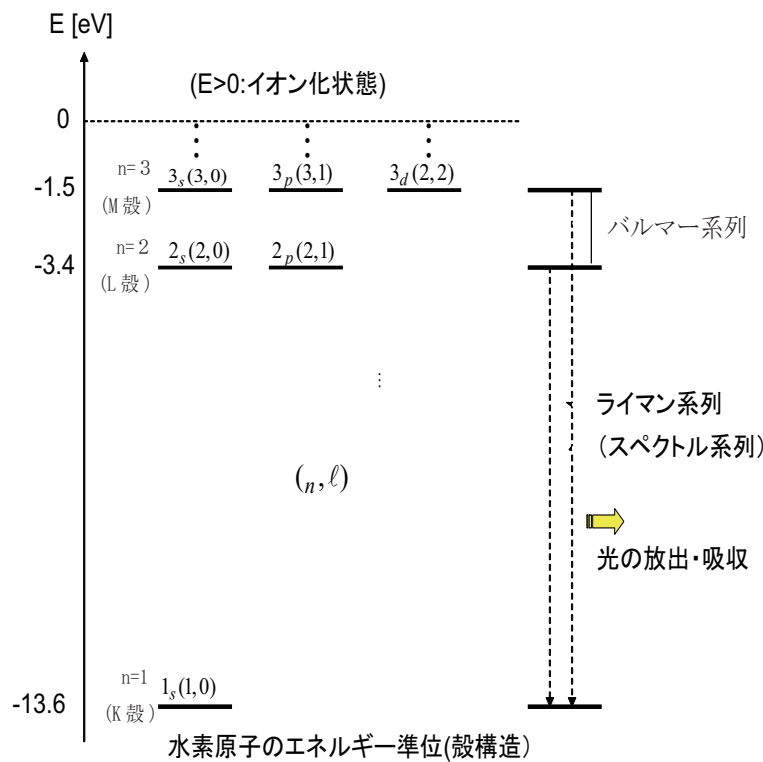


図 1: 水素原子の電子のエネルギー準位、殻構造、スペクトル系列

5 電子の量子状態と波動関数

以上のようにして求められた水素原子の電子の (量子力学的な) 状態は量子数の組 $\{n, \ell, m_\ell\}$ により指定される。

波動関数とその性質は以下のように与えられる。

$$\psi_{n\ell m_\ell}(\mathbf{r}) \equiv R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \quad (5.1)$$

$$R_{n\ell}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2}{na_B}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \cdot \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho), \quad \rho = \frac{2r}{na_B} \quad (5.2)$$

$$= -\sqrt{\left(\frac{2}{na_B}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} \cdot \left(\frac{2r}{na_B}\right)^\ell \cdot \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right) \cdot L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_B}\right) \quad (5.3)$$

$$a_B \equiv [4\pi\epsilon_0] \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{m} \\ \approx 0.53 \text{\AA} \approx 53 \text{nm}, \quad (\text{ボーア半径 (Bohr radius)}) \quad (5.4)$$

ここで、 $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ である。

波動関数の規格化条件

$$\int \psi_{n\ell m_\ell}^*(\mathbf{r}) \psi_{n'\ell' m'_\ell}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m'_\ell}, \quad (5.5)$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell m_\ell}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'_\ell}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m'_\ell}, \quad (5.6)$$

$$\int_0^\infty R_{n\ell}(r) R_{n'\ell}(r) r^2 dr = \delta_{nn'}. \quad (5.7)$$

ここで $L_n^\alpha(x)$ は変数 x に対するラゲール陪多項式と呼ばれる特殊関数のひとつである。種々の定義があるので実際に使用する場合には注意が必要である。

動径方向波動関数 $R_{n\ell}(r)$ の具体例:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_B}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right), \quad (5.8)$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right), \quad (5.9)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right). \quad (5.10)$$

動径方向の波動関数 $R_{n\ell}(r)$ の特徴

1. 原点では、 n の値にかかわらず、 $\ell = 0$ の場合のみ、 $R_{n\ell}(r)$ の値はゼロではなく、それ以外の $\ell \neq 0$ ではゼロとなる。
2. 原点以外では $(n - \ell - 1)$ 個のゼロ点、すなわち節 (node) をもつ。
3. 動径 r の大きい領域では $\exp(-r/na_B)$ に比例する、すなわち指数関数的に減衰する。さらに、 n が大きいほど減衰の程度が大きい。

電子が $r \sim r + dr$ の間に存在する確率:

$$P_{n\ell}(r) dr \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |R_{n\ell}(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 r^2 dr, \quad (5.11)$$

$$= r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr. \quad (5.12)$$

ここで球面調和関数の直交性を用いた。今、基底状態 $n = 1$ の場合に最大確率となる半径を計算する。

$$P_{n=1,\ell=0}(r) = r^2 |R_{n=1,\ell=0}(r)|^2, \quad (5.13)$$

$$= 4 \left(\frac{1}{a_B}\right)^3 r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right), \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow 0 &= \frac{dP_{n=1,\ell=0}(r)}{dr} \\ &= 8 \left(\frac{1}{a_B}\right)^3 r \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \times \left(1 - \frac{r}{a_B}\right), \\ \rightarrow r &= a_B. \end{aligned} \quad (5.15)$$

この結果のように、半径方向の最大存在確率となる距離がボーア半径であったということである。

6 行列要素

[1] まず演算子 \hat{A} の行列要素を次式で定義する。

$$\langle n\ell m | \hat{A} | n'\ell' m' \rangle \equiv \int \psi_{n\ell m}^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi_{n'\ell' m'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (6.1)$$

すると半径のべき乗の期待値は次のように得られる。

$$\langle n\ell m | r | n\ell m \rangle = \frac{a_B}{2} [3n^2 - \ell(\ell + 1)], \quad (6.2)$$

$$\langle n\ell m | r^2 | n\ell m \rangle = a_B^2 \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3\ell(\ell + 1)], \quad (6.3)$$

$$\langle n\ell m | \frac{1}{r} | n\ell m \rangle = \frac{1}{a_B n^2}. \quad (6.4)$$

7 「それでも電子は回っていない」 [2]

水素原子に対するボーアモデルの抱えた問題点に対して量子力学ではそれぞれ次のような解答が与えられる。

1. 二つの仮定（量子条件、振動数条件）は量子力学の基本法則（公理群）から結果として導ける。
2. 水素原子の安定性は電子の位置と運動量についての不確定性関係より理解できる。
3. エネルギーと半径以外の物理量を計算する系統的な方法がある。

4. 水素以外の系にも適用できる。
5. ミクロな系では古典的軌道概念は破綻する。原点からの距離に応じて指数関数的に減衰するが、電子は空間のあらゆる場所に存在できる確率をもつ。(電子の存在確率が空間的に広がっている。「電子の雲」のイメージ)。ただし、電子の破片が分散しているのではない。基底状態においては電子の(軌道)角運動量の大きさはゼロであり、電子は「回っていない」。すなわちボーア模型のイメージとは全く異なる。基底状態において最大確率をもつ半径がボーア半径に一致するが、基底状態における平均半径はボーア半径の1.5倍の大きさである。
6. 水素原子のスペクトルの微細構造はスピン自由度(相対論的効果)で説明できる

8 原子単位について

物理量をそれぞれ特定の物理定数で割ることにより無次元化を行い、また、原子スケールの物理量を簡単に表記できる。

1. 質量は電子の質量 m_e を 1 (単位) とする。
2. 電気量は電気素量 e を 1 (単位) とする。
3. 距離はボーア半径 a_B を 1 (単位) とする。
4. エネルギーは水素原子の電子の基底状態(1s状態)のエネルギー E_{1s} の絶対値の2倍を 1 (単位) とする。

以上のような単位系を原子単位 (Atomic unit) または、ハートリー単位 (Hartree unit) という。例えば、

$$\begin{aligned}
 \text{質量 } m &\rightarrow \frac{m}{m_e} \equiv m_{\text{au}} \rightarrow m = m_e \cdot m_{\text{au}}, \\
 \text{電荷 } Q &\rightarrow \frac{Q}{e} \equiv Q_{\text{au}} \rightarrow Q = e \cdot Q_{\text{au}}, \\
 \text{長さ } L &\rightarrow \frac{L}{a_B} \equiv L_{\text{au}} \rightarrow L = a_B \cdot L_{\text{au}}, \quad \left(\text{ただし、} a_B \equiv (4\pi\epsilon_0) \times \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \right), \\
 \text{エネルギー } E &\rightarrow \frac{E}{2|E_{1s}|} \equiv E_{\text{au}} \rightarrow E = 2|E_{1s}| \cdot E_{\text{au}}.
 \end{aligned}$$

ここで、 $m_{\text{au}}, Q_{\text{au}}, L_{\text{au}}, E_{\text{au}}$ はいずれも無次元であることに注意する。

次に原子単位を用いる具体例として、水素原子のハミルトニアンの場合を示す。まず、水素原子の主量子数 n 状態のエネルギーは

$$E_n = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \times \frac{1}{n^2},$$

と表される。従って、水素原子の電子の 1 s 状態のエネルギー E_{1s} は $n = 1$ のときなので

$$E_{1s} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2},$$

となり

$$E_n = E_{1s} \times \frac{1}{n^2},$$

と表せる。水素原子のハミルトニアンは

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \times \frac{e^2}{r},$$

である。ここで、 $x = a_B \cdot x_{\text{au}}$ とおくと

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= \frac{dx_{\text{au}}}{dx} \frac{d}{dx_{\text{au}}} = \frac{1}{a_B} \frac{d}{dx_{\text{au}}} \implies \frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{a_B^2} \frac{d^2}{dx_{\text{au}}^2}, \\ \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} \frac{d^2}{dx_{\text{au}}^2}, \\ &= -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \times \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \times \frac{d^2}{dx_{\text{au}}^2}, \\ &= -|E_{1s}| \times \frac{d^2}{dx_{\text{au}}^2}. \end{aligned}$$

これを y, z についても同様に行うと、水素原子のハミルトニアン¹⁾の第一項は

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 = -|E_{1s}| \nabla_{\text{au}}^2 \quad \left(\text{ただし、} \nabla_{\text{au}}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{au}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\text{au}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\text{au}}^2} \right),$$

と書き換えられる。また、 $r = a_B \cdot r_{\text{au}}$ とおくと、第二項も

$$\begin{aligned} -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \times \frac{e^2}{r} &= -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \times \frac{e^2}{a_B r_{\text{au}}}, \\ &= -2|E_{1s}| \times \frac{1}{r_{\text{au}}}, \end{aligned}$$

となる。従って、水素原子のハミルトニアンは

$$\hat{H} = -|E_{1s}| \nabla_{\text{au}}^2 - 2|E_{1s}| \times \frac{1}{r_{\text{au}}},$$

となる。次に、ハミルトニアン \hat{H} を $2|E_{1s}|$ で割ったものを \hat{H}_{au} と定義すると

$$\hat{H}_{\text{au}} \equiv \frac{\hat{H}}{2|E_{1s}|} = -\frac{1}{2} \nabla_{\text{au}}^2 - \frac{1}{r_{\text{au}}} \quad (8.1)$$

となる。

このように、原子単位を用いることにより簡単化および無次元化された水素原子のハミルトニアン \hat{H}_{au} を得ることができる。

参考文献

- [1] 有馬朗人、「量子力学」、朝倉書店、1994年。
- [2] 佐藤文隆、ウソを教えない工夫、「大学の物理教育」(日本物理学会物理教育委員会) 学術図書出版、2001年、2001-1号、4ページ。