

2P-091

水素原子の電子は光速度を超えないか？

Dirac は正しいが Schrödinger は誤り。

(京大理・化学) 久保 厚

Does the electron of a hydrogen atom moves slower than the velocity of light?

Dirac is correct, but Schrödinger is wrong.

(Kyoto Univ., Fac. Science, Grad. School of Chem.) Atsushi Kubo

オリジナルの教材としっかりした引用リストのあるテキストで講義を行うことは科学の教育では重要と思われる。ここでは教材作りのお手伝いとなる材料を提供する。量子化学の研究では計算の効率を上げるために 4 成分波動関数を 2 成分に還元するのが主流のようである。反面、実験を考えたり、相対論とはそもそも何なのかといった疑問でつまづく者にとってはあまり適切な思考方法ではないように思われる。ここでは量子力学の hydrodynamical formulation に基づいて水素原子の波動関数に対して局所速度を計算してみた。[1-3]通常量子力学の解釈では波動関数を積分した量に意味があるが、ここでは波動関数の性質を示す量として局所変数の空間分布をながめてみる。

水素原子に対する Dirac 方程式の解は Rose を参考にした。[4] Am. J. Phys.には教科書と別の解法が示されている。[5,6] 固有関数は全角運動量 j, j_z と $\kappa = \pm(j + \frac{1}{2}) = l, -l - 1$ で指定できる。エネルギーは κ の符号によらない。2 体問題では余分の保存量が存在するからである。

$$\psi_{j\kappa j_z} = \begin{bmatrix} g_{j\kappa}(r) \chi_{\kappa}^{j_z}(\theta, \phi) \\ i f_{j\kappa}(r) \chi_{-\kappa}^{j_z}(\theta, \phi) \end{bmatrix} \quad (1)$$

$\chi_{\kappa}^{j_z}$ はスピンおよび空間波動関数である。(Rose 参照。) 動径関数は以下に与えられる。

$$\begin{bmatrix} r g_{j\kappa}(r) \\ r f_{j\kappa}(r) \end{bmatrix} = C (2\lambda r)^{\gamma} e^{-\lambda r} \begin{bmatrix} \sqrt{1+W_{n,|\kappa|}} \left\{ -n' F_1 + (N_{n,|\kappa|} - \kappa) F_2 \right\} \\ -\sqrt{1-W_{n,|\kappa|}} \left\{ n' F_1 + (N_{n,|\kappa|} - \kappa) F_2 \right\} \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$F_1 = F(-n', 2\gamma + 1; 2\lambda r), \quad F_2 = F(1 - n', 2\gamma + 1; 2\lambda r) \quad (3)$$

F は confluent hypergeometric function と呼ばれ簡単に言えば指数関数の親戚である。[7]

非相対論の主量子数 n と軌道角運動量 l はそれぞれ $N_{n,|\kappa|}$ と κ または γ に置き換えられる。

$$N_{n,|k|} = n' + \gamma, \quad n' = n - |k|, \quad \gamma = \sqrt{k^2 - \zeta^2}, \quad \zeta = Z\alpha \approx Z/137 \quad (4)$$

α は hyperfine coupling constant。これに核の電荷 Z を掛けた量 ζ が相対論効果の強さの目安となる。Rose では単位系として a.u. ではなく、 $c=1$ とする rational relativistic unit を採用している。波数とエネルギーは次式で与えられる。

$$\lambda = \zeta / N_{n,|k|}, \quad W_{n,|k|} = \left[1 + \zeta^2 / N_{n,|k|}^2 \right]^{-1/2} \quad (5)$$

相対論では速度は upper state と lower state を結び付ける演算子 $\vec{\alpha}$ で与えられる。ここでは局所速度 \vec{v} を次の式で計算した。

$$\frac{\vec{v}(r, \theta, \phi)}{c} = \frac{\langle \psi_{j\kappa j_z}^\dagger | \vec{\alpha} | \psi_{j\kappa j_z} \rangle}{\langle \psi_{j\kappa j_z}^\dagger | \psi_{j\kappa j_z} \rangle} = \vec{e}_\phi \frac{-2\delta}{1 + \delta^2} \langle \sigma_\theta \rangle_\kappa^{j_z}, \quad \langle \sigma_\theta \rangle_\kappa^{j_z} = \langle \chi_\kappa^{j_z} | \sigma_\theta | \chi_\kappa^{j_z} \rangle \quad (6)$$

ただし $\delta(r) = -f(r)/g(r)$ は lower/upper の比。 $|a\rangle, \langle a|b\rangle$ は 4 次元または 2 次元ベクトルとその内積である。 σ_θ は Pauli スピン演算子の緯度方向の成分。 $|\langle \sigma_\theta \rangle_\kappa^{j_z}| \leq 1$ なので動径関数 $-2\delta/(1 + \delta^2)$ にのみに着目する。 $g(r)$ のゼロ点の前後で $\delta(r) = \mp 1$ となるので、動径関数はそこで ± 1 、つまり $v_\phi \approx \pm c$ となる。相対論古典力学では運動量と速度は異なっていたことを思い出してもらいたい。局所運動量も以下のように局所速度と異なる。

$$\vec{p}(r, \theta, \phi) = \frac{\text{Im} \langle \psi_{j\kappa j_z}^\dagger | \vec{\nabla} | \psi_{j\kappa j_z} \rangle}{\langle \psi_{j\kappa j_z}^\dagger | \psi_{j\kappa j_z} \rangle} = \frac{\vec{e}_\phi}{r \sin \theta} \left\{ j_z - \frac{\langle \sigma_z \rangle_\kappa^{j_z} + \delta^2 \langle \sigma_z \rangle_{-\kappa}^{j_z}}{2(1 + \delta^2)} \right\} \quad (7)$$

一方、非相対論量子論では $v_\phi = p_\phi = l_z / r \sin \theta$ である。 $l_z \neq 0$ に対してはこの関数は z 軸上で発散する。つまり非相対論電子の局所速度は光速を超える。一方、相対論では局所運動量のみが発散する。局所クーロンポテンシャルも発散するのでこれはおかしい結果ではない。ただ(6)と(7)のように局所速度、運動量の符号が異なるのは奇妙な結果である。Dirac やその他大勢の偉い先生方に頼らず少しでも自分で考えることが Science を学ぶ者として必要ではないだろうか。相対論水素原子は禁制遷移やスピン緩和を考える上での基礎である。

[1] J.O.Hirschfelder, et. al, JCP 61, 5435 (1974). [2] C. Colijn and E.R. Vrscay, Found. Phys. Lett. 16, 303 (2003). [3] P. J. Bowman, Am. J. Phys. 76, 1120 (2008). ([2,3] と計算は重複するが述べたいことが少し異なる。) [4] M. E. Rose, "Relativistic Electron Theory", (John Wiley & Sons, 1961). [5] B. Goodman and S.R. Ignjatovic, Am. J. Phys. 65, 214 (1997). [6] R.P. Martinez-y-Romero, Am. J. Phys. 68, 1050 (2000). [7] G.B. Arfken and H.J. Weber, "Mathematical Methods for Physicists, 5th ed.", (Academic, 2001).