

対数微分法による水素様原子のシュタルク効果の解析

新谷 明雲

山口県立大学共通教育機構

The Stark Effects of Hydrogen-like Atoms in the Logarithmic Derivative Method

Meiun SHINTANI

The General Education Division of Yamaguchi Prefectural University

Abstract

Employing the parabolic coordinates for the Hydrogen-like atoms in the presence of constant electric field and solving the Riccati equation instead of the Schrödinger equation based on the logarithmic derivative method, we reproduce the conventional results of the quadratic and the linear Stark effects, respectively, for the ground state ($n=1$) and the first excited states ($n=2$). Our perturbation method is shown to be applicable to the degenerate states as well as the non-degenerate states.

Key Words: logarithmic derivative method, Riccati equation, Stark effects, Schrödinger equation, parabolic coordinate, Hydrogen-like atoms, degeneracy of quantum states,

キーワード：対数微分法、リッカチ方程式、シュタルク効果、シュレーディンガー方程式、放物座標系、水素様原子、量子状態の縮退

§1 はじめに

本稿では、水素様原子のシュタルク効果 [1] の問題をあつかう。そのひとつの理由は、シュタルク効果が、トンネル効果と深い関係にあるからである。トンネル効果は、その応用は言うまでもなく理論的にも束縛状態と共鳴状態および散乱状態にかかわる興味深いテーマであり、いまだに謎めいた部分を多く残している。電場が強いと、電子は原子核のクーロン障壁をトンネル効果で脱出し自由電子となり原子核はイオン化する。その状態の変化—電子から見れば束縛状態から散乱状態への遷移を記述することが今日まではたしてなされているかははなはだ疑問である。がここでその理論的な定式化を試みる段階に達していない。あまりにも基本的でかつ手ごわい問題だからである。もう一つの理由は、われわれが開発した摂動法 [2] を線形 [3] および2次 [4] の水素様原子のシュタルク効果に適用したいと思ったからである。とりわけ線形シュタルク効果に対しわれわれの方法が有効であることは縮退系 [2] と非縮退系の摂動論を区別して取扱う必要のないことを意味するからである。

第一の理由と関連し、この手法で束縛状態から散乱状態 [5] への遷移を統一的に扱うことは今後の課題の一つであることを付言する。

本稿は以下のように構成されている。第2節では、水素様原子に対するシュタルク効果を扱うための対数微分法による数学的準備に充てられる。第3節では、外部から電場がないときの放物線座標系での束縛状態の波動関数を求めることに充てられる。また、球座標系の解との対応もつけられる。第4節では水素様原子の基底状態のずれが一様電場によって引き起こされることを示す。2次のシュタルク効果 [4] の再現である。第5節では、第一励起状態 ($n=2$) は電場がかからないときには4つの状態が縮退しているが、電場がかかると摂動の1次で縮退が一部とけることを、対数微分法で示す。これは線形シュタルク効果 [3] である。

§2 水素様原子のシュタルク効果の摂動的取扱い—縮退系の例として

2.1 放物線座標におけるシュレーディンガー方程式
原子番号 Z の水素様原子を z 軸方向に一様な電場

$\mathbb{F} = (\mathbf{0}, \mathbf{0}, F)$ の中におくとき、電子のエネルギー準位と波動関数がどのようになるのかを調べる。

相対論的効果とスピンの効果を考慮しない場合、質量 m で荷電 ($q = -e$) を持つ電子は次のシュレーディンガー方程式に従う。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_c(\mathbf{r}) + V_d(z) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

ここで $V_c(\mathbf{r})$, $V_d(z)$ は、クーロン相互作用、双極子 (ダイポール) 相互作用のポテンシャルエネルギーを表しそれぞれ、

$$V_c(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad V_d(z) = -q\mathbb{F} \cdot \mathbf{r} = eFz, \quad (2.2)$$

として与えられる。ここで Z は原子番号を F は電場の強さを表す。ボーア半径 a_B を基準に長さをはかる座標系 (原子単位 (atomic units) という) で (2.1) 式を書き改めると、無次元化された方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_{\bar{\mathbf{r}}} - \frac{Z}{\bar{F}} - \bar{F} \bar{z} \right\} \Psi(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{E} \Psi(\bar{\mathbf{r}}) \quad (2.3)$$

となる。ここで、 $\bar{\mathbf{r}}$, \bar{F} , \bar{E} , は無次元量で

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{a_B}, \quad \bar{F} = \frac{a_B^2}{e} F, \quad \bar{E} = \frac{E}{e^2} a_B, \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \text{ (Bohr 半径)} \quad (2.4)$$

とした。以下では便宜上、(2.3) 式のバー記号 ($\bar{\quad}$) を略する。最終的な段階では読み替えを行うことは言うまでもない。あつかう方程式は

$$\left\{ \frac{1}{2} \Delta + E + \frac{Z}{r} - Fz \right\} \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.5)$$

である。

(2.5) 式を変数分離可能な放物線座標 (parabolic coordinates) で書き改める [6]。

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{\xi\eta} \cos \varphi, & r &= \frac{1}{2} (\xi + \eta), \\ y &= \sqrt{\xi\eta} \sin \varphi, & \xi &= r + z, \quad \eta = r - z, \\ z &= \frac{1}{2} (\xi - \eta), & y/x &= \tan \varphi, \end{aligned} \quad (2.6)$$

を用いて、(2.5) 式を書き改める。ラプラシアン演算子 Δ は

$$\Delta = \frac{4}{\xi+\eta} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{4}{\xi+\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2.7)$$

となり、これを (2.5) 式に代入し、

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = u_A(\xi) u_B(\eta) e^{im\varphi}, \quad (m: \text{integer}) \quad (2.8)$$

$$Z = Z_A + Z_B, \quad (0 < Z_A, Z_B) \quad (2.9)$$

とおけば、 $u_A(\xi)$, $u_B(\eta)$ はそれぞれ以下の方程式を満たす。

$$\frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{du_A(\xi)}{d\xi} \right) + \left(\frac{1}{2} E \xi + Z_A - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{1}{4} F \xi^2 \right) u_A(\xi) = 0, \quad (2.10a)$$

$$\frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{du_B(\eta)}{d\eta} \right) + \left(\frac{1}{2} E \eta + Z_B - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{1}{4} F \eta^2 \right) u_B(\eta) = 0. \quad (2.10b)$$

ここで、 Z_A , Z_B は分離パラメータ (separation parameters) と呼ばれ (2.9) の関係で結ばれる。

次節では、束縛状態に対し、(2.10) 式の摂動論を直接法 (「対数微分変換法」) で取り扱う。

2.2 束縛状態の直接法による摂動論

ここでは、束縛状態 ($E < 0$) をあつかうので E の代わりに次の ε を用いる。

$$\varepsilon = \sqrt{-2E}, \quad (\varepsilon > 0). \quad (2.11)$$

波動関数 $u_A(\xi)$, $u_B(\eta)$ の代わりに、以下に定義する波動関数の対数微分量 $T_A(\xi)$, $T_B(\eta)$

$$T_M(x) = \frac{d}{dx} \ln u_M(x), \quad x = \xi \text{ for } M = A, \quad x = \eta \text{ for } M = B. \quad (2.11)$$

に対する方程式を考える。(2.10) 式はまとめて

$$x \frac{d}{dx} T_M(x) + T_M(x)^2 + T_M(x) + \left(-\frac{1}{4} \varepsilon^2 x + Z_M - \frac{m^2}{4x} \mp \frac{1}{4} F x^2 \right) = 0 \quad (2.12)$$

というリッカチ方程式 (Riccati eq.) となる。複合は、 $M=A$ に対しては (-) 符号を、 $M=B$ に対しては (+) 符号をとるものとする。

通常の摂動論と異なり、固有値は Z_M になる。 $T_M(x)$, Z_M を以下のように F の幂で展開する。

$$T_M(x) = T_{M0}(x) + F T_{M1}(x) + F^2 T_{M2}(x) + F^3 T_{M3}(x) + \dots, \quad (2.13)$$

$$Z_M = Z_{M0} + F Z_{M1} + F^2 Z_{M2} + F^3 Z_{M3} + \dots \quad (2.14)$$

(2.13) 式および (2.14) 式を (2.12) 式に代入し

Fの各オーダーの方程式を導くと、

$$O(F^0): x \frac{d}{dx} T_{M0}(x) + T_{M0}(x)^2 + T_{M0}(x) - \frac{1}{4} \varepsilon^2 x + Z_{M0} - \frac{m^2}{4x} = 0, \quad (2.15a)$$

$$O(F^1): x \frac{d}{dx} T_{M1}(x) + (2x T_{M0}(x) + 1) T_{M1}(x) + Z_{M1} \mp \frac{1}{4} F x^2 = 0, \quad (2.15b)$$

$$O(F^2): x \frac{d}{dx} T_{M2}(x) + (2x T_{M0}(x) + 1) T_{M2}(x) + x T_{M1}(x)^2 + Z_{M2} = 0, \quad (2.15c)$$

$$O(F^3): x \frac{d}{dx} T_{M3}(x) + (2x T_{M0}(x) + 1) T_{M3}(x) + 2x T_{M1}(x) T_{M2}(x) + Z_{M3} = 0, \quad (2.15d)$$

$$O(F^4): x \frac{d}{dx} T_{M4}(x) + (2x T_{M0}(x) + 1) T_{M4}(x) + 2x T_{M1}(x) T_{M3}(x) + x T_{M2}(x)^2 + Z_{M4} = 0, \quad (2.15e)$$

.....

上の式で、 ξ と η の従う式が異なるのは摂動一次の(2.15)式のみで後は、すべて同じ式に従う。

解の構成は、基本的には摂動のゼロ次の方程式(2.15a)の解で構成することができる。この式には、電場の影響がない式で、球対称解が出現する。電場がz軸に加わることにより、1次以降の解にはz軸の周りの対称性のみが生き残るため、0次の解を用いて高次の摂動解を表現することができる、換言すれば高次の解も球対称解を用いて摂動的に表現可能(Fによる冪展開)であることを物語っている。

次節では、(2.15a)の解を求め、 ξ 方向の解と η 方向の解の組み合わせの方によってそれがどのような量子数を持った球対称解と結び付くかを調べてみる。

§3 放物線座標における水素様原子の束縛状態の解の構成

3.1 F=0におけるリッカチ方程式の厳密解

ここでは外部電場の無い場合における水素様原子の電子の束縛状態を解く放物線座標で解くことを考える。すなわち、前節の方程式(2.15a)

$$x \frac{d}{dx} T(x) + x T(x)^2 + T(x) - \frac{1}{4} \varepsilon^2 x + Z - \frac{m^2}{4x} = 0, \quad (x > 0). \quad (3.1)$$

ここでは、摂動の0次を表す添え字“0”を省略した。この非線形1階の微分方程式は、数学ではリッカチ方程式(Riccati eq.)に分類される。

方程式(3.1)の解は、 $T_M(x)$ の極(ポール)の数によって分類することができる。(2.11)から原点を除くポール数は波動関数 $u_M(x)$ の節(ノード)の数 n_M に対応すると予想される。以下では原点を除くポール数に対応して、TYPE 0、TYPE I、TYPE II、TYPE III、...と書くこととしよう。

$$\text{TYPE 0: } T(x) = \frac{|m|}{2x} - \frac{Z}{|m|+1}, \quad E = -\frac{2Z^2}{(|m|+1)^2}, \quad (3.2a)$$

$$\text{TYPE I: } T(x) = \frac{|m|}{2x} + \frac{1}{x-\alpha} - \frac{Z}{|m|+3}, \quad E = -\frac{2Z^2}{(|m|+3)^2}, \quad \alpha = \frac{(|m|+1)(|m|+3)}{2Z}, \quad (3.2b)$$

$$\text{TYPE II: } T(x) = \frac{|m|}{2x} + \frac{1}{x-\alpha} + \frac{1}{x-\beta} - \frac{Z}{|m|+5}, \quad E = -\frac{2Z^2}{(|m|+5)^2}, \quad \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{(|m|+5)}{2Z} \sqrt{|m|+2} \left(\sqrt{|m|+2} \mp 1 \right), \quad (3.2c)$$

$$\text{TYPE III: } T(x) = \frac{|m|}{2x} + \frac{1}{x-\alpha} + \frac{1}{x-\beta} + \frac{1}{x-\gamma} - \frac{Z}{|m|+7}, \quad E = -\frac{2Z^2}{(|m|+7)^2},$$

...

という風に書ける。 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ は、波動関数の節の位置を表す。 m は極座標における方位数の量子数に等しい。

3.2 F=0におけるシュレーディンガー方程式の解の構成 — 放物線座標と極座標

この節では放物線座標の ξ, η 方向の解の組合せからF=0におけるシュレーディンガー方程式の解を表現しよう。

〈Case 1〉 $n_A = n_B = 0$ の場合

これは $T_A(x), T_B(x)$ がともにTYPE 0に属する場合に対応する。この場合をTYPE 0 ⊗ TYPE 0と書こう。 ξ, η 方向について(3.2a)の解を書き下すと、

$$T_A(\xi) = \frac{|m|}{2\xi} - \frac{Z_A}{|m|+1}, \quad E = -\frac{2Z_A^2}{(|m|+1)^2}, \quad (3.3a)$$

$$T_B(\eta) = \frac{|m|}{2\eta} - \frac{Z_B}{|m|+1}, \quad E = -\frac{2Z_B^2}{(|m|+1)^2}, \quad (3.3c)$$

ここでエネルギーは等しいことと、(2.9)式より、 $Z_A = Z_B = \frac{1}{2} Z$. (3.4)

したがって、エネルギーEは

$$E = -\frac{Z^2}{2(|m|+1)^2}, \quad (3.5)$$

で与えられる。

一方、水素様原子のエネルギーの主量子数 $n (=n_r + \ell + 1)$ の依存性から

$$n = |m| + 1, \quad (3.6)$$

が得られる。波動関数は

$$\begin{aligned} u_M(x) &= x^{|\ell|/2} \exp\left(-\frac{Z}{2(|m|+1)}x\right), \\ \psi(\xi, \eta, \varphi) &= u_A(\xi) u_B(\eta) e^{im\varphi}, \\ &= r^{|\ell|} \sin^{|\ell|}\theta \exp\left(-\frac{Z}{2(|m|+1)}r\right) e^{im\varphi}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

$n_A = n_B = 0$ の解 (3.7) は、極座標での ($n = \ell + 1$, $\ell = |m|$, $\pm m$) の状態に対応する。

〈Case 2〉 $n_A = 0$, $n_B = 1$ ないしは $n_A = 1$, $n_B = 0$ の場合

これは $T_A(x)$ がの場合、ないしはその逆の場合に対応する。

前者の場合を **TYPE 0** \otimes **TYPE I**、後者の場合を **TYPE I** \otimes **TYPE 0** と書くこととする。

TYPE 0 \otimes **TYPE I**、の場合

$$T_A(x) = \frac{|\ell|}{2x} - \frac{Z_A}{|\ell|+1}, \quad E = -\frac{2Z_A^2}{(|\ell|+1)^2}, \quad (3.8)$$

$$T_B(x) = \frac{|\ell|}{2x} + \frac{1}{x-\alpha} - \frac{Z_B}{|\ell|+3}, \quad E = -\frac{2Z_B^2}{(|\ell|+3)^2},$$

$$\alpha = \frac{(|\ell|+1)(|\ell|+3)}{2Z}, \quad (3.9)$$

エネルギー E の表式 (3.8) と (3.9) は一致しなければならない。また、(2.9) を考慮して、

$$Z_A = \frac{|\ell|+1}{2(|\ell|+2)} Z, \quad Z_B = \frac{|\ell|+3}{2(|\ell|+2)} Z, \quad (3.10)$$

を得る。したがって、エネルギーは

$$E = -\frac{Z^2}{2(|\ell|+2)^2}, \quad (3.11)$$

となり、主量子数 n は方位量子数 m と

$$n = |m| + 2, \quad (3.12)$$

として結ばれる。前に導いた、(3.6) 式を考慮すれば

$$n = |m| + n_A + n_B + 1, \quad (3.13)$$

が、推量される。

一方、波動関数は

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = u_A(\xi) u_B(\eta) e^{im\varphi} = (\xi\eta)^{\frac{|\ell|}{2}} (\eta - \alpha) \exp\left\{-\frac{Z}{|\ell|+2}r\right\} e^{im\varphi} \quad (3.14)$$

となる。

TYPE I \otimes **TYPE 0**、の場合

これは前の場合の A と B の役割を入れ替えたものになる。波動関数は

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = u_A(\xi) u_B(\eta) e^{im\varphi} = (\xi\eta)^{\frac{|\ell|}{2}} (\xi - \alpha) \exp\left\{-\frac{Z}{|\ell|+2}r\right\} e^{im\varphi}, \quad (3.15)$$

となる。そこで (3.14) と (3.15) の線形結合を考えてみよう。すなわち、

TYPE I \otimes **TYPE 0** + **TYPE 0** \otimes **TYPE I** の解は

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = (r - \alpha) r^{|\ell|} \sin^{|\ell|}\theta \exp\left\{-\frac{Z}{|\ell|+2}r\right\} e^{im\varphi}, \quad (3.16)$$

TYPE I \otimes **TYPE 0** - **TYPE 0** \otimes **TYPE I** の解は

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = r^{|\ell|+1} \sin^{|\ell|}\theta \cos\theta \exp\left\{-\frac{Z}{|\ell|+2}r\right\} e^{im\varphi}, \quad (3.17)$$

となる。(3.16) は ($n = |m|+2$, $\ell = |m|$, m), (3.17) は ($n = |m|+2$, $\ell = |m|+1$, m) に対応する。

以下同じようにして、放物線座標系の解と極座標系の解が互いに双方から構成されることを示すことができる。さらに一般的な解の構成についての数学的扱いについては別稿に譲ることとする。本稿では $n = 1$ の基底状態と $n = 2$ の第一励起状態のシュタルク効果を見ることが主目的なのでこのことについてざっと見てみよう。

$n = 1$ の基底状態は、エネルギー準位から、**TYPE 0** \otimes **TYPE 0** の $|m|=0$ しか候補はない。

$n = 2$ 状態は電場がかからないときには 4 重に縮退している。エネルギーの表式から $n = 2$ の状態を見つけたことができる。それらの状態は、上の分類の中にすでに表れている。まず **TYPE 0** \otimes **TYPE 0** の $|m|=1$ の解が、($n=2$, $\ell=1$, $m=\pm 1$) に対応している。次に **TYPE I** \otimes **TYPE 0** + **TYPE 0** \otimes **TYPE I** の $|m|=0$ の解が、($n=2$, $\ell=0$, $m=0$) に対応している。最後の一つは、**TYPE I** \otimes **TYPE 0** - **TYPE 0** \otimes **TYPE I** の $|m|=0$ の解が、($n=2$, $\ell=1$, $m=0$) に対応している。

§4 基底状態のシュタルク効果

この節では、水素様原子が一様電場中におかれた場合にシュタルク効果 [4] が直接法により摂動の2次でみられることを示す。

固有値 Z の摂動展開は、 Z_A , Z_B の摂動展開と連動しているため、

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 + F Z_1 + F^2 Z_2 + F^3 Z_3 + \dots, \\ Z_A &= Z_{A0} + F Z_{A1} + F^2 Z_{A2} + F^3 Z_{A3} + \dots, \\ Z_B &= Z_{B0} + F Z_{B1} + F^2 Z_{B2} + F^3 Z_{B3} + \dots, \end{aligned} \quad (4.1)$$

であるが、

$$Z = Z_A + Z_B, \quad (2.9)$$

が成り立つためには、摂動の各オーダーで

$$Z_j = Z_{Aj} + Z_{Bj}, \quad (4.2)$$

となることが要求される。このことを考慮に入れながら本論に入ることとする。

主量子数 $n=0$ の基底状態は、エネルギーの表式 (3.5) において $m=0$ としたものに対応する。すなわち、摂動のゼロ次の解は

$$T_{A0}(\xi) = T_{B0}(\eta) = -\frac{\varepsilon}{2}, \quad Z_{A0} = Z_{B0} = \frac{\varepsilon}{2}, \quad Z_0 = \varepsilon, \quad (4.6)$$

これらの解を、(2.15b) に代入すれば、

$$T_{A1}(\xi) = -\frac{\xi}{4\varepsilon} - \frac{1}{2\varepsilon^2} - \frac{1}{2\varepsilon^3} \frac{1}{\xi} + Z_{A1} \frac{1}{\varepsilon\xi}, \quad (4.7)$$

上式の第3項は、係数が負であるために波動関数の原点での発散をもたらす。発散を食い止めるには、第4項との相殺が必要となる。すなわち、 $T_{A1}(\xi)$, Z_{A1} が決まる。

$$T_{A1}(\xi) = -\frac{\xi}{4\varepsilon} - \frac{1}{2\varepsilon^2}, \quad Z_{A1} = \frac{1}{2\varepsilon^2}. \quad (4.8a)$$

同様にして、

$$T_{B1}(\eta) = -\frac{\eta}{4\varepsilon} - \frac{1}{2\varepsilon^2}, \quad Z_{B1} = -\frac{1}{2\varepsilon^2}. \quad (4.8c)$$

よって、

$$Z_1 = Z_{A1} + Z_{B1} = 0, \quad (4.9)$$

を得る。これらの解を2次の摂動の式 (2.15c) に

代入して方程式を解けば、

$$Z_{A2} = Z_{B2} = -\frac{9}{8} \frac{1}{\varepsilon^5}, \quad Z_2 = -\frac{9}{4} \frac{1}{\varepsilon^5}, \quad (4.10)$$

これより、

$$Z = Z_0 + F Z_1 + F^2 Z_2 + O(F^3) = \varepsilon + F^2 \left(-\frac{9}{4\varepsilon^5} \right) + O(F^3), \quad (4.11)$$

これを逆に解いて、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= Z + \frac{9}{4} F^2 \frac{1}{Z^5 \left(1 + \frac{9F^2}{4Z\varepsilon^5} \right)^5} \\ &= Z + \frac{9}{4} \frac{F^2}{Z^5} + O(F^4), \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 = -\frac{1}{2} Z^2 - \frac{9}{4} \frac{F^2}{Z^4}, \quad (4.13)$$

として求まる。これは \bar{E} , \bar{F} であるため、次元を回復すれば、

$$E = -\frac{1}{2} \frac{me^2 Z^2}{2\hbar^2} - \frac{9}{4} \frac{a_B^3 F^2}{Z^4}, \quad (4.14)$$

として、摂動の2次でシュタルク効果 [4] が出現することが分かる。

§5 $n=2$ 状態の線形シュタルク効果

($n=2$, $m=\pm 1$ 状態の摂動論)

3節の末尾で述べたように、TYPE 0 ⊗ TYPE 0 の $|m|=1$ の解が、($n=2$, $\ell=1$, $m=\pm 1$) に対応している。まず0次の解は、

$$T_{A0}(\xi) = \frac{1}{2\xi} - \frac{Z_{A0}}{2}, \quad Z_{A0} = \varepsilon,$$

$$T_{B0}(\eta) = \frac{1}{2\eta} - \frac{Z_{B0}}{2}, \quad Z_{B0} = \varepsilon,$$

1次の解は、これらの0次の解を (2.15b) 式に代入して得られる。

$$T_{A1}(\xi) = \frac{1}{4\varepsilon} \xi - \frac{1}{2\varepsilon^2}, \quad Z_{A1} = \frac{3}{2\varepsilon^2},$$

$$T_{B1}(\eta) = \frac{1}{4\varepsilon} \eta + \frac{1}{4\varepsilon^2}, \quad Z_{B1} = -\frac{3}{2\varepsilon^2},$$

$$\therefore Z_1 = Z_{A1} + Z_{B1} = 0,$$

$$Z = Z_0 + F Z_1 + O(F^2) = 2\varepsilon + O(F^2),$$

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 = -\frac{Z^2}{2 \cdot 2^2}.$$

一次の摂動では ($n=2$, $\ell=1$, $m=\pm 1$) 状態はエネルギー準位の変化は生じないことが分かる。

〈 $n=2, m=0$ 状態の摂動論〉

TYPE 0 \otimes TYPE I の場合

摂動 0 次の解は

$$\begin{aligned} T_{A0}(\xi) &= -Z_{A0} = -\frac{\varepsilon}{2}, \quad Z_{A0} = \frac{\varepsilon}{2}, \\ T_{B0}(\eta) &= \frac{1}{\eta - \frac{1}{\varepsilon}} - \frac{Z_{B0}}{3}, \quad Z_{B0} = \frac{3}{2}\varepsilon, \\ Z_0 &= Z_{A0} + Z_{B0} = 2\varepsilon, \end{aligned}$$

摂動 1 次の解は、0 次の解を用いて (2.15b) より、

$$\begin{aligned} T_{A1}(\xi) &= -\frac{1}{4\varepsilon}\xi - \frac{1}{2\varepsilon^2}, \quad Z_{A1} = \frac{1}{2\varepsilon^2}, \\ T_{B1}(\eta) &= -\frac{1}{\varepsilon(\eta - \frac{1}{\varepsilon})^2} \left(-\frac{1}{4}\eta^3 - \frac{1}{2\varepsilon}\eta^2 + \frac{7}{4\varepsilon^2}\eta - \frac{7}{2}\frac{1}{\varepsilon^3} \right), \\ Z_{B1} &= -\frac{3}{2\varepsilon^2}, \end{aligned}$$

エネルギー準位の摂動一次による効果のみよう。

$$Z = 2\varepsilon - \frac{3}{\varepsilon^2}F + O(F^2),$$

これを逆に解いて、

$$E = -\frac{1}{2}\varepsilon^2 = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{\varepsilon^2} - \frac{3F}{Z} + O(F^2),$$

よって、エネルギー降下 ΔE は

$$\Delta E = -\frac{3F}{Z},$$

となる。これは 1 次のシュタルク効果 [3] である。

TYPE I \otimes TYPE 0 の場合

摂動 0 次の解は

$$\begin{aligned} T_{A0}(\xi) &= \frac{1}{\xi - \frac{1}{\varepsilon}} - \frac{Z_{A0}}{3}, \quad Z_{A0} = \frac{3}{2}\varepsilon, \\ T_{B0}(\eta) &= -Z_{B0} = -\frac{\varepsilon}{2}, \quad Z_{B0} = \frac{\varepsilon}{2}, \\ Z_0 &= Z_{A0} + Z_{B0} = 2\varepsilon, \end{aligned}$$

摂動 1 次の解は、0 次の解を用いて (2.15b) より、

$$\begin{aligned} T_{A1}(\xi) &= -\frac{1}{\varepsilon(\xi - \frac{1}{\varepsilon})^2} \left(\frac{1}{4}\xi^3 + \frac{1}{2\varepsilon}\xi^2 - \frac{7}{4\varepsilon^2}\xi + \frac{7}{2}\frac{1}{\varepsilon^3} \right), \\ Z_{A1} &= \frac{7}{2\varepsilon^2}, \end{aligned}$$

$$T_{B1}(\eta) = \frac{1}{4\varepsilon}\eta + \frac{1}{2\varepsilon^2}, \quad Z_{B1} = -\frac{1}{2\varepsilon^2},$$

エネルギー準位の摂動一次による効果のみよう。

$$Z = 2\varepsilon + \frac{3F}{\varepsilon^2} + O(F^2),$$

これを逆に解いて、

$$E = -\frac{1}{2}\varepsilon^2 = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{\varepsilon^2} + \frac{3F}{Z} + O(F^2),$$

よって、エネルギーの上昇分 ΔE は

$$\Delta E = \frac{3F}{Z},$$

となる。これは 1 次のシュタルク効果 [3] である。

この節のまとめとして、

$|m|=1$ の TYPE 0 \otimes TYPE 0 $\sim |n=2, \ell=1, m=1\rangle, |n=2, \ell=1, m=-1\rangle, \Delta E=0,$

となり縮退は解けない。

$|m|=1$ の場合

$|m|=0$ の (TYPE 0 \otimes TYPE I + TYPE I \otimes TYPE 0) $\sim |n=2, \ell=0, m=0\rangle,$

$|m|=0$ の (TYPE 0 \otimes TYPE I - TYPE I \otimes TYPE 0) $\sim |n=2, \ell=1, m=0\rangle,$

であることを、3 節で示した。これを逆に解くと

TYPE I \otimes TYPE 0 $\sim |n=2, \ell=0, m=0\rangle + |n=2, \ell=1, m=0\rangle, \Delta E = \frac{3F}{Z},$

TYPE 0 \otimes TYPE I $\sim |n=2, \ell=0, m=0\rangle - |n=2, \ell=1, m=0\rangle, \Delta E = -\frac{3F}{Z}.$

§6 おわりに

縮退系の摂動論は永年方程式を解くことに帰着する。しかしこれを解くことは並大抵のことではない。固有値問題はコンピュータがあるので何とかあったとしても波動関数を解析的に求めることは至難である。本稿では水素様原子のシュタルク効果を我々が開発した「対数微分法」を用いて解析することを試みた。この方法のメリットは縮退系の摂動論を直接的に行うことが可能な点である。そのうえ、解析的に波動関数を求めることができる点にある。

本稿のシュタルク効果に見られるように、 $n=2$ の状態のうち方位量子数が 0 の状態は摂動の 1 次での縮退は解けない。しかし、摂動をさらに進めると高次で縮退が解ける可能性もある [2]。これは 2 次元回転子のシュタルク効果を記述するシュレーディンガー方程式 (マシュー方程式と呼ばれる) でみられる。水素様原子のシュタルク効果もそのよう

な構造をもっているのだろうか。

波動関数が、原点では有限であるが遠方で発散する解が現れる。トンネル効果がききだし、電子がイオン化するから当然とはいえこのような解をうまく飼い馴らす方法はないものだろうか。今後の課題である。

References

- [1] J. Stark and K. Sitzungsber, Preus. Acad. Wiss. Berlin 43 (1913) 932.
- [2] M.Shintani, Bulletin of Yamaguchi Prefectural University, Faculty of Life Sciences (山口県立大学生活科学部研究報告)、Vol.26 (2000) 39-42 (対数微分法による調和振動子の摂動論), and Vol.30 (2004) 29-46 (対数微分法による縮退系の摂動論: 2次元回転子の例), M.Shintani, Bulletin of Yamaguchi Prefectural University, General Education Division (山口県立大学共通教育機構紀要)、Vol.1 (2010) 61-64 (対数微分法によるデルタポテンシャル中の粒子の散乱および束縛状態の厳密解).
- [3] 上記 [1] および, K. Schwarzshild, Verh. Deut. Phys. Ges. 16 (1914) 20.
- [4] P.S. Epstein, Ann. Phys. (Leipzig) 50 (1916) 489,
G. Wenzel, Z. Phys. 38 (1926) 518,
I.Waller, Z. Phys. 38 (1926) 635,
J.H. Van Vleck, Proc. Nat.Acad. Sci. U.S.A. 12 (1926) 662,
3次のシュタルク効果を扱ったものは
Y. Ishida and S. Hiyama, Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo. Sci. Paper, 152 (1928) 9.
- [5] M.Shintani, Bulletin of Yamaguchi Prefectural University, Faculty of Life Sciences (山口県立大学生活科学部研究報告)、Vol.27 (2001) 39-42 (1次元散乱問題への対数微分法の適用), M.Shintani, and Bulletin of Yamaguchi Prefectural University, General Education Division (山口県立大学共通教育機構紀要)、Vol.1 (2010) 57-60 (非定常シュレーディンガー方程式の対数微分法による求積) .
- [6] H.A. Bethe and E.E. Salpeter, Quantum Mechanics of one- and two-Electron Atoms, Plenum Publishing Corporation, New York (1977).

