水素原子の基底状態より低位に存在するn=0のエネルギー準位

須藤晃俊

本論は主量子数 n だけを用いて水素原子のエネルギー準位を記述する公式としては、量子力学の公式よりも精度が高い公式を導いた。その公式は、n=0 のエネルギー準位の存在も予測する。しかし n=0 の状態は、水素原子を構成する電子のエネルギー準位ではない。この状態にある電子は、その反粒子である陽電子と対を形成する。対を形成する際の個々の粒子のエネルギーはゼロであるが、運動量はゼロではない。これらの粒子の運動量は、大きさが等しく、逆向きである。この 2 種類の粒子は対を形成することによって、運動量の総和がゼロになる。水素原子のエネルギーの公式の中に、真空を構成する電子対のエネルギー準位まで組み込めた意義は大きい。

I. 序 論

アインシュタインの特殊相対論を代表する公式に、次のエネルギー−運動量の関係式がある。

$$\left(mc^2\right)^2 = \boldsymbol{p}^2c^2 + \left(m_0c^2\right)^2. \tag{1}$$

この関係式はマクロの自由空間で成立する。静止質量が m_0 の粒子の静止質量エネルギーは、次の有名な公式で与えられる。

$$E_0 = m_0c^2. \tag{2}$$

いま自由空間にある 1 個の電子が原子核(陽子)の引力によって、水素原子を生成する場合を考える。

ヴィリアル定理によれば、系全体の運動エネルギーを K、また系全体のポテンシャル･エネルギーを V とすると、K と V の間には次の関係が成立する。

$$\left\langle K\right\rangle = -\frac{1}{2}\left\langle V\right\rangle. \tag{3}$$

K の時間平均は、V の時間平均の-1/2 に等しい。また系全体の運動エネルギー K の時間平均と系全体の全エネルギー E の時間平均の和は 0 になる。すなわち、

$$\left\langle K\right\rangle + \left\langle E\right\rangle = 0. \tag{4}$$

また式 (3)と式(4)から次の関係が得られる。

$$-\langle E\rangle=\langle K\rangle=-\frac{1}{2}\langle V\rangle. \tag{5}$$

系全体で減少したポテンシャル･エネルギーの 1/2 は、系全体の運動エネルギーに転化され、残りのエネルギーは光子として、原子外に放出される。

水素原子内では原子核は重くて静止していると見なせるから、近似的に系全体の運動エネルギーとポテンシャル･エネルギーを電子のエネルギーとして考察できる。

いま自由空間に静止していた電子が、外部からエネルギーを吸収することなしに光子を放出し、同時に光子のエネルギーと同量の運動エネルギーを獲得する場合を考える。この状況でエネルギー保存則を成立させるには、電子が獲得する運動エネルギーと電子から放出される光子のエネルギー源が必要である。ヴィリアル定理を考慮すれば、これらのエネルギー源は電子のポテンシャル･エネルギーである。しかし、静止している電子が有するエネルギーは、静止質量エネルギーだけである。

そこで著者は水素原子内の電子のポテンシャル･エネルギーを次のように定義した[1]。

$$V(r)=-\Delta m_{\mathrm{e}}c^2. \tag{6}$$

水素原子のポテンシャル･エネルギーは、原子内の電子の静止質量エネルギーの減少分に等しい。

このことから、水素原子内の電子の全力学的なエネルギーとポテンシャル･エネルギーが取り得る値は、次のようになる。

$$-\frac{1}{2}m_{\mathrm{e}}c^2\le E<0. \tag{7}$$

$$-m_{\mathrm{e}}c^2\le V(r)<0. \tag{8}$$

量子力学が予測する値とは異なるが、古典的な議論だけでも、EとVには下限があることが予測できる。

ところで、ボーアの古典量子論では、水素原子のエネルギー準位 E_n は次の公式で表せる。

$$E_{\mathrm{B},n}=-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{m_{\mathrm{e}}e^4}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}=-\frac{\alpha^2 m_{\mathrm{e}}c^2}{2n^2}, \qquad n=1,2,\cdots. \tag{9}$$

ここで E_{B} の B は、ボーアが導いた公式を意味する。

またディラックの理論では、水素原子のエネルギー準位は次の公式で表せる[2]。

$$E_n=m_{\mathrm{e}}c^2\left[1-\frac{\alpha^2}{2n^2}-\frac{\alpha^4}{2n^4}\left(\frac{n}{|k|}-\frac{3}{4}\right)\right]. \tag{10}$$

式(10)で $n/|k|=1$ とおくと、式(10) は次のようになる。

$$E_n=m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{\alpha^2}{2n^2}-\frac{\alpha^4}{8n^4}\right). \tag{11}$$

式(9)は電子の静止質量エネルギーの減少分を記述しているが、式(10)と式(11)は電子の静止質量エネルギーの残与分を記述している。

そこで式(11)を式(9)と同様の尺度で記述すると、次のようになる。

$$E_{\mathrm{D},n} = -\frac{\alpha^2 m_{\mathrm{e}} c^2}{2n^2}\left(1+\frac{\alpha^2}{4n^2}\right). \tag{12}$$

ここで E_{D} の D は、ディラックの公式から導いた公式を意味する。

ところで、量子力学が予測する E_n の下限値は$-\alpha^2 m_{\mathrm{e}}c^2/2$ 程度であるが、古典的には$-m_{\mathrm{e}}c^2/2$ までの値が可能である。

これらのエネルギー差は不自然な程大きい。そこで本論は量子力学が予測する値より低いエネルギー準位は本当に存在しないのか、次章で検討する。

II. 理論的な探求

序論ではアインシュタインのエネルギー−運動量の関係式(1)を提示した。しかし、式(1)には電子のポテンシャル・エネルギーが含まれていないので、この公式は水素原子内の電子には適用できない。

ところが、著者は水素原子内の電子に適用できる次の関係式を導いた[3]。

$$E_{\mathrm{re},n}^2 + \boldsymbol{p}_n^2 c^2 = \left(m_{\mathrm{e}} c^2\right)^2. \tag{13}$$

そして相対論的な尺度から記述した電子のエネルギーE_{re}は、次のように定義された。

$$E_{\mathrm{re},n} = m_{\mathrm{e}}c^2 + E_n, \qquad n = 1, 2, \cdots. \tag{14}$$

ここで E_{re} の re は“relativistic”の最初の 2 文字を使用している。式(14)は式(10)と同じ尺度で記述されている。

ところで、アインシュタインの関係式(1)からは、次の公式が導けた。

$$E = \frac{m_0 c^2}{\left(1 - v^2/c^2\right)^{1/2}}. \tag{15}$$

同様の論理を今度は式(13)に適用すると、次の公式が導ける。

$$E_{\mathrm{re}} = \frac{m_{\mathrm{e}} c^2}{\left(1 + v^2/c^2\right)^{1/2}}. \tag{16}$$

またこの公式は次のように記述できる。

$$E_{\mathrm{re}} = \frac{m_{\mathrm{e}} c^2 \left(1 - v^2/c^2\right)^{1/2}}{\left(1 + v^2/c^2\right)^{1/2}\left(1 - v^2/c^2\right)^{1/2}} = \left(1 - \frac{v^4}{c^4}\right)^{-1/2} m_{\mathrm{e}} c^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}. \tag{17}$$

この式の一部をテイラー展開すると、次のようになる。

$$m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}=m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{v^2}{2c^2}-\frac{v^4}{8c^4}+\cdots\right). \tag{18}$$

これより、式(17)は次のように記述できる。

$$E_{\mathrm{re}}=\left(1-\frac{v^4}{c^4}\right)^{-1/2}m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{v^2}{2c^2}-\frac{v^4}{8c^4}+\cdots\right). \tag{19}$$

また古典的に議論すると、原子内の電子の速度は $\alpha c/n$ 程度であるから、次の関係が成立する。

$$\left(1-\frac{v^4}{c^4}\right)^{-1/2}\approx 1. \tag{20}$$

ところで、式(11)は次の式をテイラー展開したものと一致している(ディラックの公式にも第 4 項が存在するが、単に省略されたに過ぎない)。

$$E_n=m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{\alpha^2}{n^2}\right)^{1/2}=m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{\alpha^2}{2n^2}-\frac{\alpha^4}{8n^4}+\cdots\right). \tag{21}$$

そこで、本論は式 (19)と式(21)を比較して、次のように仮定する。

$$\frac{v}{c}=\frac{\alpha}{n}. \tag{22}$$

ただし α は次の微細構造定数である。

$$\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \tag{23}$$

式(22)を仮定すると、式(19)は次のように書ける。

$$E_{\mathrm{re},n}=\left(1-\frac{\alpha^4}{n^4}\right)^{-1/2}m_{\mathrm{e}}c^2\left(1-\frac{\alpha^2}{2n^2}-\frac{\alpha^4}{8n^4}+\cdots\right). \tag{24}$$

ここで$\left(1-\alpha^4/n^4\right)^{-1/2}\approx 1$だから、$E_{\mathrm{re},n}$ を E_{D}と同じ尺度で記述すると、

$$E_n\approx-\frac{\alpha^2 m_{\mathrm{e}}c^2}{2n^2}\left(1+\frac{\alpha^2}{4n^2}-\cdots\right)=E_{\mathrm{D},n}. \tag{25}$$

これはディラックの公式(12)と一致する。

また式(25)のカッコ内の第 2 項以下を切り捨てれば、

$$E_n\approx-\frac{\alpha^2 m_{\mathrm{e}}c^2}{2n^2}=E_{\mathrm{B},n}. \tag{26}$$

これはボーアの公式(19)と一致する。

ところで、ディラックの公式（12）は、式(21)を考慮すると次の公式と同等である。

$$E_{\mathrm{D},n} = m_{\mathrm{e}}c^2\left[\left(1-\frac{\alpha^2}{n^2}\right)^{1/2}-1\right]. \tag{27}$$

しかし、この公式は古典論のレベルでは導けない。ところが、次の公式ならば式(17)から導くことができる。

$$E_n = m_{\mathrm{e}}c^2\left[\left(1-\frac{\alpha^4}{n^4}\right)^{-1/2}\left(1-\frac{\alpha^2}{n^2}\right)^{1/2}-1\right]. \tag{28}$$

そこで本論は量子数 n だけを含む公式としては、式(28)は式(27)よりも精度が高い公式であると予測する。また式(28)は式（16）からも推測できるが、次の公式と同等である。

$$E_n = E_{\mathrm{re},n} - m_{\mathrm{e}}c^2 = m_{\mathrm{e}}c^2\left[\frac{1}{\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}}-1\right] \tag{29a}$$

$$= m_{\mathrm{e}}c^2\left[\left(\frac{n^2}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2}-1\right]. \tag{29b}$$

ここで n=1 のときのエネルギーを式(26)と(25)と(29)から導くと次のようになる。

$$E_{\mathrm{B},1} = -13.60569\,\mathrm{eV}.$$
$$E_{\mathrm{D},1} = -13.60514919\,\mathrm{eV}.$$
$$E_1 = -13.60514921\,\mathrm{eV}. \tag{30}$$

$E_{\mathrm{D},1}$ と E_1 の値は非常に接近しているので、観測値がどちらの値に一致しているかを判定するのは困難である。しかし、E_0 の存在を示唆して点で、本論は式(29)は式(27)よりも精度が高い公式であると予測する。すなわち、

$$E_0 = -m_{\mathrm{e}}c^2 = -0.511\,\mathrm{MeV}. \tag{31}$$

またこのエネルギーを式(14)で定義した E_{re} を用いて記述すると、

$$E_{\mathrm{re},0} = 0. \tag{32}$$

これより、この状態の電子の質量はゼロであることが分かる。

結局式(28)は量子条件まで与えると次のようになる。

$$E_n = m_{\mathrm{e}}c^2\left[\left(\frac{n^2}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2}-1\right], \qquad n = 0,1,2,\cdots. \tag{33}$$

量子力学では、n=0 のエネルギー準位の有無など、議論されることはなかった。しかし、本論は次章にて n=0 の状態について検討する。

III. 原子核から電子までの古典的な距離と電子の運動量

n=0 のエネルギー準位に電子が存在できると仮定して、その電子と原子核までの距離 r を計算しよう。

先ず、水素原子のエネルギーは次の公式で与えられる。

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n}. \tag{34}$$

この公式と式(14)から、相対論的エネルギーE_{re}は次のようになる。

$$E_{\mathrm{re},n} = m_{\mathrm{e}}c^2 - \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n}. \tag{35}$$

また式(16)を参考にすれば、次の等式が成立する。

$$m_{\mathrm{e}}c^2 - \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n} = \frac{m_{\mathrm{e}}c^2}{\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}}. \tag{36}$$

これより r_n を求めると、

$$r_n = \frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_{\mathrm{e}}c^2}\left[1-\frac{1}{\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}}\right]^{-1} = \frac{r_{\mathrm{e}}}{2}\frac{\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}}{\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}-n}. \tag{37}$$

ここで n=0 のときには、

$$r_0 = \frac{r_{\mathrm{e}}}{2}. \tag{38}$$

水素原子の原子核(陽子)の半径は、$r_{\mathrm{e}}/4$ 程度だから、距離の観点から論じれば、n=0 のエネルギー準位に電子が存在することは可能である。

ただし、本論で導いた電子軌道半径 r は、古典論量子論の範囲で議論したときに意味を持つ物理量であることを確認しておく(量子力学では r は期待値としての意味を持つ)。

それでは、次に式(37)を変形してみよう。

$$r_n = \frac{r_{\mathrm{e}}}{2}\cdot\frac{\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}\left[\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}+n\right]}{\left[\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}-n\right]\left[\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}+n\right]} = \frac{r_{\mathrm{e}}}{2}\cdot\frac{\left(n^2+\alpha^2\right)+n^2\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}}{\alpha^2}. \tag{39}$$

これより、

$$r_n = \frac{r_{\mathrm{e}}}{2} + \frac{n^2 r_{\mathrm{e}}}{2\alpha^2} + \frac{n^2 r_{\mathrm{e}}\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}}{2\alpha^2}. \tag{40}$$

式(40)において、

$$n \to \infty, \quad \left(1+\frac{\alpha^2}{n^2}\right)^{1/2} \to 1. \tag{41}$$

よって、式(40)は次の公式に収束する。

$$r_n \approx \frac{r_{\mathrm{e}}}{2} + \frac{n^2 r_{\mathrm{e}}}{\alpha^2} = \frac{r_{\mathrm{e}}}{2} + n^2 a_{\mathrm{B}}. \qquad n = 0,1,2,\cdots. \tag{42}$$

ところで、古典量子論から導かれるボーアの電子軌道半径 r_n は次の公式で与えられる。

$$r_n = n^2 a_{\mathrm{B}}, \qquad n = 1,2,\cdots. \tag{43}$$

式(42)と式(43)を比較すると、式(42)では n は 0 から始まり、新たに $r_{\mathrm{e}}/2$ の項が付加されている。

ボーアは式(9)を求める際、最初に量子条件 $p_n \cdot 2\pi r_n = 2\pi n\hbar$ を仮定した。しかし、本論は式(26)において、ボーアの公式は近似式であると判定した。その場合、ボーアの量子条件の正当性についても疑念が生じる。

そこで、本論はボーアの量子条件を最初から仮定しないで、実際に導くことにする。

先ず式(29b)より、

$$E_{\mathrm{re},n} = m_{\mathrm{e}}c^2\left(\frac{n^2}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2}. \tag{44}$$

この式を式(13)に代入すると、p_n は次の公式で与えられる。

$$p_n = m_{\mathrm{e}}c\left(\frac{\alpha^2}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2}. \tag{45}$$

よって式(45)と式(39)を用いると $p_n \cdot 2\pi r_n$ は次のようになる。

$$p_n \cdot 2\pi r_n = m_{\mathrm{e}}c\left(\frac{\alpha^2}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2} \cdot 2\pi \cdot \frac{r_{\mathrm{e}}}{2}\frac{\left(n^2+\alpha^2\right)+n^2\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}}{\alpha^2} \tag{46a}$$

$$= 2\pi m_{\mathrm{e}}c \cdot \frac{r_{\mathrm{e}}}{\alpha}\left(\frac{1}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2}\left[\left(n^2+\alpha^2\right)+n\left(n^2+\alpha^2\right)^{1/2}\right] \tag{46b}$$

$$= 2\pi\hbar \cdot \frac{n}{2}\left[1+\left(1+\alpha^2/n^2\right)^{1/2}\right] \approx 2\pi n\hbar. \tag{46c}$$

以上の考察から、ボーアの量子条件は、近似的に成立する条件であることが判明した。

IV. 実験による裏付け

水素原子の既知のエネルギー準位 E_n から E_0 への遷移を立証する実験データは存在しない。

そこで本論はn=0の状態は水素原子のエネルギー準位ではなく、電子のエネルギー準位であると予測する（一般に我々は、水素原子のエネルギー準位という表現を安易に用いている。しかし、本来は水素原子のエネルギー準位と電子のエネルギー準位は、明確に区別する必要がある）。

いま電子 2 個分のエネルギー、すなわち 1.022MeV のエネルギーを持つ γ 線が原子核（陽子）に向かって入射してくる場合を考える。

入射する γ 線のエネルギーが 1.022MeV 以上($2m_ec^2$ 以上)、すなわち、電子と陽電子の質量の和に相当するエネルギーを超えると、γ 線は原子核のクーロン・ポテンシャルの影響を受けて突然生滅し、電子と陽電子の対を生成させることが可能になる。ディラックの空孔理論によれば、E= $-2m_ec^2$ のエネルギーを持つ電子が 1.022MeV 以上のエネルギーを吸収すると、電子は質量を獲得して真空から飛び出す。そして後に残った真空の孔が陽電子とみなされる。しかし、この理論では電子と陽電子が非対称に扱われているのが難点とされている。

著者の考えによれば、この状況で対生成する電子と陽電子は、生成前には共に、$-m_ec^2$ (-0.511MeV)のエネルギーを持っている仮想粒子である(それぞれの仮想粒子のエネルギーを E_{re} を用いて記述すれば、E_{re}=0)。そして γ 線のエネルギーをすべて吸収した電子と陽電子の対は、古典的には原子核の中心から、$r_e/2$ の近傍で生成される。

以上のように、n=0 の状態では電子は単独では存在できない。したがって、E_0を水素原子のエネルギー準位と認定することはできない。

次に n=0 の状態にある電子の運動量 p_0を求めよう。

それには式(13)において、E_{re}=0 とすれば良いから、

$$\boldsymbol{p}_0 = \pm m_e c. \tag{47}$$

この式は、対を形成する電子と陽電子が、大きさは等しいが逆向きの運動量を持つ、と解釈すれば問題は生じない。また式(47)から、エネルギーがゼロの電子は、その反粒子（陽電子）と対を形成することが予測できる。

V. 結 論

本論は古典的な考察によって、量子数 n だけを含む水素原子のエネルギー準位の公式として、次の公式を導いた。

$$E_n = m_e c^2\left[\left(\frac{n^2}{n^2+\alpha^2}\right)^{1/2} - 1\right], \qquad n = 0,1,2,\cdots. \tag{48}$$

しかし、n=0 のエネルギー準位は電子のエネルギー準位ではあるが、水素原子のエネルギー

準位ではないことが判明した。n=0 の状態には、電子は単独では存在できない。

したがって、水素原子の電子のエネルギー準位は、次のように記述するのが適切である。

$$E_n = m_e c^2 \left[\left(\frac{n^2}{n^2 + \alpha^2} \right)^{1/2} - 1 \right], \qquad n = 1, 2, \cdots. \tag{49}$$

ところで、式(48)の重要性は、n=0 のエネルギー準位が存在することを予測したことだけではない。真空を構成する電子対のエネルギーがゼロであることはすでに知られている。

式(48)の重要性は、水素原子のエネルギーの公式の中に n=0 の状態を組み込めたことである。式（48）は量子数を複数含むディラックの公式(10)に、深遠さでは及ばない。

しかし、本論は式(48)は量子数 n だけを含む公式としては、ディラックの公式(12)よりも精度が高い公式であると結論する。

参考文献

[1] 須藤晃俊, (2009, **22**). True nature of potential energy of a hydrogen atom. Phys. Essays. p.135.

[2] シッフ L. I., 量子力学（下）, p. 562.

[3] 須藤晃俊, (2011, **24**). An energy-momentum relationship for a bound electron inside a hydrogen atom. Phys. Essays. p.301.