4次元球面函数について

末　岡　清　市

1. 緒　　言

最近の分光技術の発展によってヘリウム原子のエネルギー準位が精密に測定されるようになった．したがってその実験結果の説明には特に水素原子の場合と同じように Lamb shift と呼ばれる荷電粒子の作る輻射場の反作用による電子系のエネルギーの変化がヘリウム原子においても要求されるようになってきた．しかしながらヘリウム原子はよく知られているように原子核のまわりに2個の電子があり，この2電子系の波動方程式をとくことは数学的に非常な困難さを伴っており，従来得られている波動函数の正確度が不十分であるのはいうまでもない．

従来ヘリウム原子の波動函数を求める近似方法はいくつか提出されているが，中で最も精度の高いといわれているのが Hylleraas の方法である[1]．2電子の原子核からの距離 r_1，r_2および両方の距離 r_{12} を変数として

$$s=r_1+r_2,\quad t=r_1-r_2,\quad u=r_{12}$$

にかえる．波動函数を s, t, u の三重の級数

$$\sum_{l,m,n} c_{n,2l,m} s^n t^{2l} u^m$$

の形に仮定してエネルギーを極小にするという変分原理を用いる．普通の問題ではこの級数の始めの方をとれば十分よい近似のものが得られることが分っている．

しかし最初にのべたような高精度の実験と比較するためには項の数が非常にふえてくる．しかも先に行けば行く程収束度は悪くなってくる．たとえば G. Herzberg の計算[2]によると 14 項から 21 項まで項をふやして始めて1桁精度を上げることができる程度になる．この労力を省くためにはさらに収束度の早い級数を考えることが必要になる．ここでのべる4次元球面函数を用いる Fock による方法はその可能性を与えるものとして注目されてよいと思われる．4次元球面函数というのは早くから，二，三の人にいわれてきたもので，応用数学的に見れば超球多項式[3]の1例にすぎないものであるが，それがヘリウム原子に応用されたところに一つの面白さがあると考えられるので，あえて Fock の論文[4]の紹介をかねてここに書き記してみたいと思う．もちろんここでは応用数学の面に重きをおくことにして，物理的のことにはなるべくふれないようにしよう．

2. 4次元の球面函数

4次元のユークリッド空間の座標を x_1, x_2, x_3, x_4 とし，4次元のラプラス演算子

$$\Box=\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_2{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_3{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_4{}^2} \tag{2.1}$$

を考えることにする．4次元極座標 R, χ, θ, ϕ を用い，

$$\begin{aligned} x_1&=R\sin\chi\sin\theta\cos\phi,\\ x_2&=R\sin\chi\sin\theta\sin\phi,\\ x_3&=R\sin\chi\cos\theta,\\ x_4&=R\cos\chi \end{aligned} \tag{2.2}$$

とすると，(2.1) のラプラス演算子は

$$\Box=\frac{1}{R^3}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^3\frac{\partial}{\partial R}\right)+\frac{1}{R^2}\Box^*, \tag{2.3}$$

ただし，

$$\Box^*=\frac{1}{\sin^2\chi}\left\{\frac{\partial}{\partial\chi}\sin^2\chi\frac{\partial}{\partial\chi}+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} \tag{2.4}$$

と変換することができる．□* なる演算子は4次元球上のラプラス演算子であって，□* の固有函数，すなわち

$$\Box^*\Psi+\lambda\Psi=0 \tag{2.5}$$

を満たす Ψ は4次元の球面函数と名付けてよい．このことは3次元と比べれば分り易い[5]．すなわち3次元球座標 (r,θ,ϕ) により，ラプラス演算子を

$$\Delta=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\Delta^*,$$

$$\Delta^*=\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

とかくとき，$\Delta^*\varphi+\lambda\varphi=0$ (2.6)

なる固有値問題を考えると，よく知られているように

$$\lambda=n(n+1),\quad \varphi=P_l{}^m(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{2.7}$$

なる固有値，ならびに固有函数が得られる．これが3次元の球面函数である．さて(2.5) にもどって4次元の球面函数を求めてみよう．~~(2.5) に(2.4) を入れて~~

$$\frac{1}{\sin^2\chi}\left\{\frac{\partial}{\partial\chi}\left(\sin^2\chi\frac{\partial\Psi}{\partial\chi}\right)+\Delta^*\Psi\right\}+\lambda\Psi=0$$

とかき，$\Psi(\chi,\theta,\phi)=\Pi(\chi)P_l{}^m(\cos\theta)e^{im\phi}$

と変数を分離すると (2.7) を用いて $\Pi(\chi)$ の微分方程式

$$\sin^2\chi\frac{d^2\Pi}{d\chi^2}+2\sin\chi\cos\chi\frac{d\Pi}{d\chi}+\{\lambda\sin^2\chi-l(l+1)\}\Pi=0$$

を得る．$\Pi(\chi)=(\sin\chi)^l y(\chi)$ とおくと

$$\frac{d^2y}{d\chi^2}+2(l+1)\cot\chi\frac{dy}{d\chi}+\{\lambda-l^2-2l\}y=0,$$

さらに $\cos\chi=\xi$ と独立変数をかえると

$$(1-\xi^2)\frac{d^2y}{d\xi^2}-(2l+3)\xi\frac{dy}{d\xi}+\{\lambda-l^2-2l\}y=0 \tag{2.8}$$

を得る．これは Gegenbauer の微分方程式[6)]

$$(1-\xi^2)\frac{d^2y}{d\xi^2}-(2\beta+1)\xi\frac{dy}{d\xi}+\alpha(\alpha+2\beta)y=0 \tag{2·9}$$

と比べることができる．(2·9)の解は Gegenbauer の函数 $C^{\beta}_{\alpha}(\xi)$，または $D^{\beta}_{\alpha}(\xi)$ を与える．$-1\leqq\xi\leqq1$ で y が一価連続で有限であるとすると，α, β を整数として $C^{\beta}_{\alpha}(\xi)$ をとらなければならない．したがって4次元の球上 ($0\leqq\chi\leqq\pi$, $0\leqq\theta\leqq\pi$, $0\leqq\phi\leqq2\pi$) で Ψ が一価連続であるためには(2·8)の y が Gegenbauer 函数 $C^{\beta}_{\alpha}(\xi)$ になればよい．すなわち

$$\beta=l+1,\quad \alpha(\alpha+2\beta)=\lambda-l^2-2l.$$

これから

$$\alpha=-l-1\pm\sqrt{\lambda+1}$$

α は整数であるから，したがって固有値 λ は n を正整数とするとき $\lambda=n^2-1$ となる．固有値 n^2-1に属する (2·5) 式の固有函数，すなわち4次元の球面函数は

$$\Psi_{n,l}\equiv(\sin\chi)^l C^{l+1}_{m-l-1}(\cos\chi)\,P^m_l\,(\cos\theta)e^{im\phi}$$

$$(l=0,1,2,\cdots\cdots,n-1\,;\ m=0,1,2,\cdots\cdots.l) \tag{2·10}$$

とかくことができる．$\Pi(\chi)$ を $\Pi_{n,l}(\chi)$ とかくと

$$\Pi_{n,l}(\chi)=(\sin\chi)^l C^{l+1}_{n-l-1}(\cos\chi).$$

3. 一般化された球面函数

さらに α, β を任意の実数とするとき，一般の Gegenbauer の函数 $C^{\beta}_{\alpha}(\cos\chi)$ の積分表示式[6)]

$$C^{\beta}_{\alpha}(\cos\chi)=\frac{2^{\beta}}{\sqrt{\pi}}\frac{\Gamma(\alpha+2\beta)\Gamma(\beta+\frac{1}{2})}{\Gamma(\beta)\Gamma(2\beta)\Gamma(\alpha+1)}$$

$$\times\frac{1}{(\sin\chi)^{2\beta-1}}\int_0^{\chi}\cos(\beta+\alpha)v(\cos v-\cos\chi)^{\beta-1}dv, \tag{3·1}$$

および $\frac{d}{dz}C^{\beta}_{\alpha}(z)=2\beta C^{\beta+1}_{\alpha+1}(z)$から得られる微分公式[6)]

$$\frac{d^m}{dz^m}C^{\beta}_{\alpha}(z)=2\beta(2\beta+2)\cdots\cdots(2\beta+2m-2)\ C^{\beta+m}_{\alpha+m}(z) \tag{3·2}$$

をそれぞれ特に $\alpha=n-l-1$, $\beta=l+1$ として用いると

$$\Pi_{n,l}\ (\cos\chi)=\frac{n^2(n^2-1)\cdots(n^2-l^2)}{(\sin\chi)^{l+1}}$$

$$\times\int_0^{\chi}\cos\ nv\frac{(\cos u-\cos\chi)l}{l!}\ dv, \tag{3·3}$$

または $\Pi_{n,l}(\cos\chi)=\dfrac{(\sin\chi)^l}{n^2(n^2-1)\cdots(n^2-l^2)}$

$$\times\frac{d^{l+1}}{d(\cos\chi)^{l+1}}(\cos n\chi) \tag{3·4}$$

なる形にもすることができる[4)]．

すでにのべたように n が整数のとき $l<n$ ならば $\square^*\Psi+\lambda\Psi=0$の固有函数ととして4次元球面函数が定義されたが，$n$ が整数でないとき，または $l\geqq n$ のときはもちろん固有函数は存在しない．しかしこのとき

$$\square^*\Psi+(n^2-1)\Psi=0 \tag{3·5}$$

なる微分方程式をとくことはでき

$$\Psi=\Pi(\chi)P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$$

とおくと，$\Pi(\chi)$ は Gegenbauer の函数の n が整数でないときの形をとればよく，積分および微分表示の解を用いて互いに線型独立な二つの解

$$\Pi_{n,l}(\cos\chi)=\frac{1}{(\sin\chi)^{l+1}}$$

$$\times\int_0^{\chi}\cos n\,v\frac{(\cos v-\cos\chi)^l}{l!}\ dv \tag{3·6}$$

$$\Lambda_{n,l}(\cos\chi)=(\sin\chi)^l\frac{d^{l+1}}{d(\cos\chi)^{l+1}}(\sin n\chi) \tag{3·7}$$

の線形結合をとることができる．すなわち

$$\Psi=\{A\Pi_{n,l}(\cos\chi)+B\Lambda_{n,l}(\cos\chi)\}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{3·8}$$

が求むる一般解である (A, B は任意定数)．

次に非斉次の方程式

$$\square^*\Psi+(n^2-1)\Psi=-f \tag{3·9}$$

の解は n が整数でないとき $\cos n\omega/\sin\omega$ が上の方程式のグリーン函数であることを用いて求められる．ただし

$$\cos\omega=\cos\chi\cos\chi'+\sin\chi\sin\chi'\cos\gamma,$$

$$\cos\gamma=\cos\theta\cos\theta'+\sin\theta\sin\theta'\cos(\phi-\phi')$$

で ω,γ はそれぞれ3次元，4次元球面上の2点を通る半径のなす角である．すなわち n が整数でないときは (3·9) の解は

$$\Psi(\chi,\theta,\phi)=\frac{1}{4\pi}\int f(\chi',\theta',\phi')\frac{\cos n\omega}{\sin\omega}d\Omega',$$

$$d\Omega'=\sin^2\chi'd\chi'\sin\theta'd\theta'd\phi' \tag{3·10}$$

の形に一意的に決まる[7)]．しかし n が整数のときはすこし厄介で，(3·9) が有限な解をもつためには $f(\chi,\theta,\phi)$ が任意であってはいけないので，$\square^*\Psi+(n^2-1)\Psi=0$ のすべての固有函数に直交しなければならない．$f(\chi,\theta,\phi)$ がこの条件をみたすときにはやはりグリーン函数 $\left(1-\frac{\omega}{\pi}\right)\cos n\omega/\sin\omega$ を用いることができ $\Psi(\chi,\theta,\phi)=$

$$\frac{1}{4\pi}\int f(\chi',\theta',\phi')\left(1-\frac{\omega}{\pi}\right)\frac{\cos n\omega}{\sin\omega}d\Omega' \tag{3·11}$$

と解が求められる[7)]．

4. ヘリウム原子の波動函数

4次元の球函数を用いてヘリウム原子の Schrödinger の方程式をとくことを考えてみよう[4)]．ヘリウム原子核 (荷電 Ze) から二つの電子までの距離を r_1, r_2, それらと核を結ぶ方向の間の角を θ とすると Schrödinger の波動方程式は原子単位で

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial r_1^2}+\frac{2}{r_1}\frac{\partial\Psi}{\partial r_1}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial r_2^2}+\frac{2}{r_2}\frac{\partial\Psi}{\partial r_2}+\left(\frac{1}{r_1^2}+\frac{1}{r_2^2}\right)$$

$$\times\Delta^*\varphi+2(E-V)\varphi=0, \tag{4·1}$$

$$V=-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{\sqrt{r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta}}. \quad (4\cdot2)$$

いま r_1, r_2, θ, ϕ（上の Δ^* には実際には ϕ が入っていない．したがって物理的な解としては ϕ に関係のないもののみをとればよい．）の代りに

$$x_1=2r_1r_2\sin\theta\cos\phi,\quad x_2=2r_1r_2\sin\theta\sin\phi,$$
$$x_3=2r_1r_2\cos\theta,\quad x_4=r_1^2-r_2^2$$

なる4次元座標を用いる．ここで $R=\sqrt{x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2}=r_1^2+r_2^2$. これによって上の波動方程式を表わすと

$$2R\,\square\Psi+(E-V)\Psi=0, \quad (4\cdot3)$$

$$V=-\frac{\sqrt{2}Z}{\sqrt{R+x_4}}-\frac{\sqrt{2}Z}{\sqrt{R-x_4}}+\frac{1}{\sqrt{R+x_3}} \quad (4\cdot4)$$

となる．(2·2) の極座標を用いると

$$R^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial R^2}+3R\frac{\partial\Psi}{\partial R}+\square^*\Psi+(\tfrac{1}{2}ER-\tfrac{1}{2}U\sqrt{R})\Psi=0,$$

$$U=\sqrt{R}\,V=-\frac{Z}{\cos\frac{\chi}{2}}-\frac{Z}{\sin\frac{\chi}{2}}+\frac{1}{\sqrt{2-\sin\chi\cos\theta}}. \quad (4\cdot5)$$

ただし実際には Ψ は ϕ を含んでいない．余分の座標を入れているために形式的にこの形となっており，物理的状態に対応するものは ϕ を含まない部分であることはいうまでもない．(4·5)をとくために R と角部分が分離できないので，Ψ を $\sqrt{R}$ の級数と見做して展開をする．（したがってエネルギー E の固有値問題として解くのではなく E が既知としての近似的な波動函数を求める)．

$$\Psi=\sum_{n=1,\,3/2\cdots}R^{n-1}\sum_{l=0}^{\leqq n-1}(\log R)^l\Psi_{n,l} \quad (4\cdot6)$$
$$=\Psi_{1,0}+R^{1/2}\Psi_{\frac{3}{2},0}+R(\Psi_{2,1}\log R+\Psi_{2,0})$$
$$+R^{3/2}(\Psi_{\frac{5}{2},1}\log R+\Psi_{\frac{5}{2},0})+$$
$$+R^2\{\Psi_{3,2}(\log R)^2+\Psi_{3,1}\log R+\Psi_{3,0}\}+\cdots$$

をとり，これを(4·5)に代入する．$\Psi_{n,l}$ の満たす方程式，

$$\square^*\Psi_{n,l}+(n^2-1)\Psi_{n,l}=-2n\Psi_{n,l-1}$$
$$-(l+1)(l+2)\Psi_{n,l+2}+\frac{U}{2}\Psi_{n-\frac{1}{2},l}-\frac{E}{2}\Psi_{n-1,l} \quad (4\cdot7)$$

を得る．ここで整数の n に対する $\Psi_{n,l}$ は (2·10) の $\Psi_{n,l}$ で $m=0$ としたものである．n が半整数のものは (3·8) に対応する．また l は 0, 1, 2, ………, として $n-1$ より小さく，それに最も近い整数までとるから $\Psi_{n,l}$ ($l\geqq n-1$) は恒等的に 0 としてよいと考える．(4·7) を n の小さい所から調べてみよう．$n=1$, $l=0$ で

$$\square^*\Psi_{1,0}=0. \quad (4\cdot8)$$

(2·10)から $\Psi_{1,0}=1$ が明らかに一つの解である．
$n=\frac{3}{2}$ のとき $l=0$ で

$$\square^*\Psi_{\frac{3}{2},0}+\frac{5}{4}\Psi_{\frac{3}{2},0}=\frac{U}{2}\Psi_{1,0}. \quad (4\cdot9)$$

(3·10) でのべた通り解は一意的に決まる．すなわち

$$\Psi_{\frac{3}{2},0}=-Z\left(\cos\frac{\chi}{2}+\sin\frac{\chi}{2}\right)+\frac{1}{2}\sqrt{1-\sin\chi\sin\theta} \quad (4\cdot10)$$

を得る．$n=2$ のときは $l=1$, 0 があり，

$$\square^*\Psi_{2,1}+3\Psi_{2,1}=0, \quad (4\cdot11)$$

$$\square^*\Psi_{2,0}+3\Psi_{2,0}=4\Psi_{2,1}+\frac{U}{2}\Psi_{\frac{3}{2},0}-\Psi_{1,0} \quad (4\cdot12)$$

となる．$\Psi_{2,1}$ は $n=2$ の4次元球面函数で ϕ に無関係なものとして，(2·10), (3·3) から $\cos\chi$ と $\sin\chi\cos\theta$ をとり得る．すなわち

$$\Psi_{2,1}=A\cos\chi+B\sin\chi\cos\theta.$$

しかし，この A, B はこの式の各項が (4·12) の右辺と直交しなければならないことから任意ではなく，完全に決まる．次に (4·12) は右辺が斉次方程式の解に直交するから (3·11) により斉次方程式の解 $\cos\chi$, $\sin\chi\cos\theta$ の線形結合（2任意定数を含む）の部分を除いて一意的に決まる．以下同様な手続で(4·7) を次々と解いていけばよい．一般に半整数の所では $\Psi_{n,l}$ が l の大きい方から順に決まってき，直交条件はいらない．整数の n の所では $\Psi_{n,l}$ が4次元球面函数の範囲で決まり，$\Psi_{n,l-1}$ の右辺との直交条件によって確定するのは $n=3/2$ のときと同様である．ただ $\Psi_{n,0}$ のみは4次元球面函数の任意の線形結合となる．かくしてヘリウムの波動函数の新しい展開の形が得られることになるが，Hylleraas のそれに比べて果して収束度の早い級数が得られるか否かはもう少し数値計算の結果を見なければ分らないであろう[8]．

なお $R\longrightarrow\infty$ では (4·5) の解は

$$\Psi=Ae^{-\mu(\chi,\theta)\sqrt{R}} \quad (4\cdot14)$$

のようにならなければならないことが物理的に要求される．A の R への依存がほとんどないとすると (4·13) を (4·5) に入れて μ の方程式を近似的に出すと

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\chi}\right)^2+\frac{1}{\sin^2\chi}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\theta}\right)^2+\frac{\mu^2}{5}+\frac{E}{2}=0.$$

さらに両電子が原子核から r_1, r_2 の距離にあり，一つが十分大きいとすると μ は χ のみにより，

$$\mu=\sqrt{-2E}\cos\frac{\chi_0}{2}\cos\frac{\chi}{2}+\sqrt{-2E}\sin\frac{\chi_0}{2}\sin\frac{\chi}{2}$$

が得られる．

$$\mu=\sqrt{R}=ar_1+br_2 \quad \text{とおくと}\quad a^2+b^2+2E=0.$$

$r_2\longrightarrow\infty$, r_1 が基底状態 e^{-zr_1} に対応するとすれば

$$a=Z,\quad b=\sqrt{-2Z^2-2E}$$

が得られ，物理的に考えられる波動函数になっているのが知られるであろう．　(1958. 2. 1)

文　献

1) E. A. Hylleraas: Zeit. f. Phys. Bd. **48** (1928). 469, Bd. **54** (1929). 347.
2) G. Herzberg: Private Communication (1955).
3) 犬井鉄郎著：球函数，円筒函数，超幾何函数（河出書房）
4) V. A. Fock: Izvest. Akad. Nauk SSSR. **18** (2), 161—171 (1954)
5) 末岡清市著：級数及直交関数系（コロナ社1957.）229頁参照.
6) Bateman Manuscript Project, Vol.1. (1953), p. 175.
7) V. A. Fock: Izvest. Nauk SSSR, OMEN, **2**, 169 (1935).
9) 末岡清市：「ヘリウム原子の波動函数について」日本物理学会年会講演（1957, 10 月）.