ボソン演算子と水素原子の波動関数

adhara*

2016 年 12 月 25 日☃

1　パウリの $so(4)$ 代数解法おさらい

1.1　問題

以前のノートで、水素様原子における電子のハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{r} \tag{1}$$

の束縛状態エネルギースペクトルをリー代数 $so(4) \simeq su(2) \oplus su(2)$ を用いて解くということを行った。（パウリの解法）

* Twitter @adhara_mathphys

1.2 角運動量ベクトルとラプラス・ルンゲ・レンツベクトル

角運動量ベクトルは、

$$\boldsymbol{L} = \sum_{ijk} \epsilon_{ijk} x_i p_j \boldsymbol{e}_k \tag{2}$$

で定義される。

Laplace-Runge-Lenz（LRL）ベクトルは

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M} &= \frac{1}{2m_e}(\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L} - \boldsymbol{L} \times \boldsymbol{p}) - \frac{\kappa}{r}\boldsymbol{x} \\ &= \frac{1}{m_e}\left(\boldsymbol{x}\boldsymbol{p}^2 - (\boldsymbol{x} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p} - \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{p}\right) - \frac{\kappa}{r}\boldsymbol{x}\end{aligned} \tag{3}$$

で定義される。（$|\boldsymbol{x}| = r$ としている。）

1.3　角運動量ベクトルと LRL ベクトルの間の関係式

角運動量ベクトルの成分と LRL ベクトルの成分の間には交換関係

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_m \epsilon_{ijm} L_m \tag{4}$$

$$[M_i, L_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} M_k \tag{5}$$

$$[M_i, M_j] = -\frac{2}{m_e} i\hbar H \sum_m \epsilon_{ijm} L_m \tag{6}$$

が成立する。

また両ベクトルの直交性を表す式

$$\boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{L} = \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{M} = 0 \tag{7}$$

が成立する。

1.4　ヒルベルト空間の制限と $so(4)$ 代数の表現

実は $\boldsymbol{L}, \boldsymbol{M}$ はそのままの形では、$so(4)$ 代数の基底と見なすことが出来ない。式 6 の右辺はスカラーにならないことが障害となる。

そこで、演算子が作用するヒルベルト空間を限定する必要がある。$\boldsymbol{L}$ と H、$\boldsymbol{M}$ と H はそれぞれ同時対角化可能であることから、作用する同じエネルギー固有値を持つ縮退した状態からなるヒルベルト空間に限定したときに、式 6 の右辺で出てくる H をエネルギー固有値 E として置き換えることが可能である。

さらに LRL ベクトル $\boldsymbol{M}$ についても置き換えが可能である。束縛状態を考えると $E < 0$ であり、

$$\boldsymbol{M} = \tilde{\boldsymbol{M}}\sqrt{\frac{-2E}{m_e}} \tag{8}$$

をにより規格化 LRL ベクトル $\tilde{\boldsymbol{M}}$ を導入すると、交換関係は

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_m \epsilon_{ijm} L_m \tag{9}$$

$$\left[\tilde{M}_i, \tilde{L}_j\right] = i\hbar \sum_m \epsilon_{ijm} \tilde{M}_m \tag{10}$$

$$\left[\tilde{M}_i, \tilde{M}_j\right] = i\hbar \sum_m \epsilon_{ijm} L_m \tag{11}$$

のようになる。

六つの演算子 $L_i, \tilde{M}_i$ は、4 次元ベクトル空間における回転操作を表す $SO(4)$ 群の生成子となっている、すなわち $so(4)$ 代数の基底をなす。

1.5　$so(4)$ 代数の直和分解

スペクトルを求めるために $so(4)$ 代数の既約表現を調べる。

$so(4)$ 代数がは独立な二つの $su(2)$ 代数の直和として表現することが出来る。ベクトル

$$\boldsymbol{X} = \frac{1}{2}\left(\boldsymbol{L} + \tilde{\boldsymbol{M}}\right) \tag{12}$$

$$\boldsymbol{Y} = \frac{1}{2}\left(\boldsymbol{L} - \tilde{\boldsymbol{M}}\right) \tag{13}$$

を導入すると依然として $\boldsymbol{X}, \boldsymbol{Y}$ の各成分は線形独立であり、$so(4)$ 代数の基底を成す。一方で、$\boldsymbol{X}, \boldsymbol{Y}$ の各成分について交換関係を計算すると、

$$[X_i, X_j] = i\hbar \sum_m \epsilon_{ijm} X_m \tag{14}$$

$$[Y_i, Y_j] = i\hbar \sum_m \epsilon_{ijm} Y_m \tag{15}$$

$$[X_i, Y_j] = 0 \tag{16}$$

となり、$\boldsymbol{X}, \boldsymbol{Y}$ の各成分はそれぞれが独立に $su(2)$ 代数（$so(3)$ 代数と代数同型）の基底となっており、部分代数を成していることが分かる。

1.6 $so(4)$ 代数の既約表現

階数が 2 なので $so(4)$ 代数では独立なカシミール演算子（各基底と交換可能な演算子）が二つ存在する。例えば $\boldsymbol{X}^2$ と $\boldsymbol{Y}^2$ は独立なカシミール演算子の組である。したがって、$so(4)$ 代数の既約ユニタリ表現を考えたときにその既約部分空間では $\boldsymbol{X}^2$ や $\boldsymbol{Y}^2$ はスカラーとなる。さらに、その表現空間は $\boldsymbol{X}^2$ の既約表現空間と $\boldsymbol{Y}^2$ の既約表現空間のテンソル積となる。

$\boldsymbol{X}$ の成分を基底とする $su(2)$ 代数の既約部分空間は、複素係数二変数斉次多項式空間上に構成することが出来る（群／代数の作用の仕方等、詳しくは別ノート参照）。非負の整数または半整数 l_x で指定され、

$$\{\Psi_{l_x,m_x}(z_1,z_2)|m_x=-l_x,-l_x+1,\cdots,l_x-1,l_x\}$$

のように表される。ただし、

$$\Psi_{l_x,m_x}(z_1,z_2)=\frac{z_1^{l-m}z_2^{l+m}}{\sqrt{(l-m)!(l+m)!}} \tag{17}$$

エルミート内積は

$$\langle c\Psi,d\Phi\rangle=cd^*\langle\Psi,\Phi\rangle \tag{18}$$

となるように定義しておく。

それぞれの $\Psi(z_1, z_2)$ は X^2, X_3 の同時固有状態となっており、

$$\boldsymbol{X}^2 \Psi_{l_x, m_x}(z_1, z_2) = l_x(l_x+1)\hbar^2 \Psi_{l_x, m_x}(z_1, z_2) \tag{19}$$
$$X_3 \Psi_{l_x, m_x}(z_1, z_2) = m_x \hbar \Psi_{l_x, m_x}(z_1, z_2) \tag{20}$$

となる。また正規直交系をなし、

$$\langle \Psi_{l_x, m_x}, \Psi_{l'_x, m'_x} \rangle = \delta_{l_x, l'_x} \delta_{m_x, m'_x} \tag{21}$$

となる。

同様に $\boldsymbol{Y}$ の成分を基底とする $su(2)$ 代数の既約表現空間は、非負の整数または半整数 l_y で指定され、

$$\left\{ \Psi_{l_y, m_y}(z_3, z_4) | m_y = -l_y, -l_y+1, \cdots, l_y-1, l_y \right\}$$

のように表され、

$$\boldsymbol{Y}^2 \Psi_{l_y, m_y}(z_3, z_4) = l_y(l_y+1)\hbar^2 \Psi_{l_y, m_y}(z_3, z_4) \tag{22}$$
$$Y_3 \Psi_{l_y, m_y}(z_3, z_4) = m_y \hbar \Psi_{l_y, m_y}(z_3, z_4) \tag{23}$$

や

$$\langle \Psi_{l_y, m_y}, \Psi_{l'_y, m'_y} \rangle = \delta_{l_y, l'_y} \delta_{m_y, m'_y} \tag{24}$$

を満たす。

したがって、l_x, l_y を指定したときに、$\boldsymbol{X}^2$ や $\boldsymbol{Y}^2$ の各固有状態のテンソル積の形で表される $(2l_a+1)(2l_b+1)$ 個の状態

からなるヒルベルト空間

$$\{\Psi_{l_x,m_x} \otimes \Psi_{l_y,m_y} | m_x = -l_x, \cdots, l_x, m_y = -l_y, \cdots, l_y\}$$

が $so(4)$ の既約部分空間である。ここでテンソル積は

$$\Psi_{l_x,m_x} \otimes \Psi_{l_y,m_y} = \Psi_{l_x,m_x}(z_1, z_2)\Psi_{l_y,m_y}(z_3, z_4)$$

のように四変数多項式と見なせることに注意。

1.7 $so(4)$ 代数を用いたエネルギースペクトルの導出

上記の既約表現に属するヒルベルト空間を考える。このときエネルギー固有値は定まっており、

$$\begin{aligned} \tilde{\boldsymbol{M}}^2 &= \frac{m_e}{-2E}\left\{\frac{2}{m_e}(\boldsymbol{L}^2 + \hbar^2)E + \kappa^2\right\} \\ &= -\boldsymbol{L}^2 - \hbar^2 - \frac{m_e\kappa^2}{2E} \end{aligned} \tag{25}$$

となる。ここで、$\boldsymbol{L}^2, \tilde{\boldsymbol{M}}^2$ については、$so(4)$ 代数におけるカシミール演算子でなく、スカラーではないことに注意が必要である。

実は $\boldsymbol{L} \cdot \tilde{\boldsymbol{M}} = \tilde{\boldsymbol{M}} \cdot \boldsymbol{L} = 0$ より $\boldsymbol{X}^2 = \boldsymbol{Y}^2$ であることがわかる。したがって考えているヒルベルト空間は、$so(4)$ 代数の既約表現のうち $l_x = l_y$ という形式のものに属すことになる。

考えている既約表現について、$l_x = l_y = l$ とする。このとき、

$$\hbar^2 l(l+1) = \frac{1}{4}\left(-\hbar^2 - \frac{m_e \kappa^2}{2E}\right) \tag{26}$$

であるから、

$$E = -\frac{1}{2(2l+1)^2}\frac{m_e}{\hbar^2}\kappa^2 \tag{27}$$

となる。ここで l は非負の整数あるいは半整数なので、$n := 2l+1$ は正整数となることがわかる。すなわち、n を正整数として、

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}\frac{m_e}{\hbar^2}\kappa^2 = -\frac{1}{2n^2}\frac{m_e}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \tag{28}$$

が求めるべきエネルギースペクトルである。

縮重度は既約表現の次元であり、

$$(2l+1)(2l+1) = n^2 \tag{29}$$

となる。

このエネルギーが縮退した既約部分空間における正規直交基底は

$$\{\Psi_{l,m_x} \otimes \Psi_{l,m_y} | m_x = -l, \cdots, l, m_y = -l, \cdots, l\}$$

である。

2　水素原子の問題におけるボソン演算子代数の代入

以前のノートで、斉次複素係数二変数多項式空間における $SU(2)$ 群の有限次元既約ユニタリ表現を考えたときに、各表現をボソン演算子（Jordan-Schwinger による $SU(2)$ のボソン化）を用いて表すことが出来ることを示した。このボソン演算子を用いることで異なる有限次元既約ユニタリ表現に属する関数同士を結びつけることができていた。群 $SU(2)$ あるいはリー代数 $su(2)$ の既約表現については二変数に対応して二つのボソン生成演算子が使われた。

水素原子の縮退する固有空間は $so(4)$ 代数の既約部分空間であり、$so(4) \simeq su(2) \oplus su(2)$ の関係から、四つのボソン生成演算子を用いて表示できる。（簡単のため以下では $\hbar = 1$ とする。）すなわち、最低エネルギー原子軌道（1s 軌道、スピンを考慮しなければ無縮退）

$$\Psi_0 := \Psi_{0,0} \otimes \Psi_{0,0} \tag{30}$$

と四組のボソン生成消滅演算子

$$a_i = \frac{\partial}{\partial z_i}, a_i^\dagger = z_i \quad (i = 1, 2) \tag{31}$$

$$b_i = \frac{\partial}{\partial z_{i+1}}, b_i^\dagger = z_{i+1} \quad (i = 1, 2) \tag{32}$$

を用いると、

$$\Psi_{l,m_x} \otimes \Psi_{l,m_y} = \frac{(a_1^\dagger)^{l-m_x}(a_2^\dagger)^{l+m_x}(b_1^\dagger)^{l-m_y}(b_2^\dagger)^{l+m_y}}{\sqrt{(l-m_x)!(l+m_x)!(l-m_y)!(l+m_y)!}}\Psi_0 \tag{33}$$

のようにすべての束縛状態を表現できる。

■角運動量ベクトルや規格化された LRL ベクトルのボソン演算子に依る表示

　まず、

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \tag{34}$$

$$A^\dagger = \begin{pmatrix} a_1^\dagger & a_2^\dagger \end{pmatrix} \tag{35}$$

$$B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \tag{36}$$

$$B^\dagger = \begin{pmatrix} b_1^\dagger & b_2^\dagger \end{pmatrix} \tag{37}$$

として、パウリ行列

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

を用いて、

$$\tilde{\sigma}_i = \sigma_2 \sigma_i \sigma_2 \tag{38}$$

を導入すると、

$$X_i = \frac{1}{2}A^\dagger\tilde{\sigma}_i A,\ X_\pm = X_1 \pm iX_2$$
$$Y_i = \frac{1}{2}B^\dagger\tilde{\sigma}_i B,\ Y_\pm = Y_1 \pm iY_2$$

と書ける。

角運動量ベクトルや規格化された LRL ベクトルは

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{X} + \boldsymbol{Y}, \tilde{\boldsymbol{M}} = \boldsymbol{X} - \boldsymbol{Y} \tag{39}$$

のように表されるから、

$$L_i = \frac{1}{2}\left(A^\dagger\tilde{\sigma}_i A + B^\dagger\tilde{\sigma}_i B\right) \tag{40}$$
$$\tilde{M}_i = \frac{1}{2}\left(A^\dagger\tilde{\sigma}_i A - B^\dagger\tilde{\sigma}_i B\right) \tag{41}$$

となる。

さらに $su(2)$ 部分代数のカシミール演算子についてもボソ

ン演算子を用いて表すことが出来る。すなわち

$$\begin{aligned}\boldsymbol{X}^2 &= X_3^2 + \frac{1}{2}(X_+X_- + X_-X_+)\\ &= \frac{1}{4}(a_2^\dagger a_2 a_2^\dagger a_2 + a_1^\dagger a_1 a_1^\dagger a_1 - 2a_1^\dagger a_1 a_2^\dagger a_2)\\ &+ \frac{1}{2}(a_2^\dagger a_2 a_1 a_1^\dagger + a_1^\dagger a_1 a_2 a_2^\dagger)\\ &= \frac{1}{4}(a_2^\dagger a_2 a_2^\dagger a_2 + a_1^\dagger a_1 a_1^\dagger a_1 + 2a_1^\dagger a_1 a_2^\dagger a_2)\\ &+ \frac{1}{2}(a_2^\dagger a_2 + a_1^\dagger a_1)\\ &= \left\{\frac{1}{2}(a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2)\right\}^2 + \frac{1}{2}(a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2) \end{aligned} \tag{42}$$

となる。ここで

$$\begin{aligned}(\Psi_{l,m_x}(z_1,z_2), a_1^\dagger a_1 \Psi_{l,m_x}(z_1,z_2)) &= l - m_x\\ (\Psi_{l,m_x}(z_1,z_2), a_2^\dagger a_2 \Psi_{l,m_x}(z_1,z_2)) &= l + m_x\\ (\Psi_{l,m_y}(z_3,z_4), b_1^\dagger b_1 \Psi_{l,m_y}(z_3,z_4)) &= l - m_y\\ (\Psi_{l,m_y}(z_3,z_4), b_2^\dagger b_2 \Psi_{l,m_y}(z_3,z_4)) &= l + m_y\end{aligned}$$

を用いると、

$$\begin{aligned}&(\Psi_{l,m_x}(z_1,z_2), X^2 \Psi_{l,m_x}(z_1,z_2))\\ &= \left\{\frac{1}{2}((l-m_x)+(l+m_x))\right\}^2\\ &+ \frac{1}{2}((l+m_x)+(l-m_x))\\ &= l(l+1)\end{aligned} \tag{43}$$

という期待通りの結果を得る。非対角の行列要素については0になる。もう一つのカシミール演算子は

$$\boldsymbol{Y}^2 = \left\{\frac{1}{2}(b_1^\dagger b_1 + b_2^\dagger b_2)\right\}^2 + \frac{1}{2}(b_1^\dagger b_1 + b_2^\dagger b_2) \tag{44}$$

で

$$(\Psi_{l,m_y}(z_3, z_4), Y^2 \Psi_{l,m_y}(z_3, z_4)) = l(l+1) \tag{45}$$

という、やはり期待通りの結果を得る。

ベクトルの二乗演算子である $\boldsymbol{L}^2, \boldsymbol{M}^2$ についても同様にボソン演算子を用いて表示できるが、a_1, a_2, a_3, a_4 の混合したやや複雑な形となる。