水素様原子スペクトルに関するバーグマンの議論

adhara*

2018 年 3 月 11 日

水素様原子スペクトルの隠れた対称性 $SO(4)$ を用いた解法として、フォックの解法やパウリの解法がある。フォックの解法は四次元空間中のラプラス・ベルトラミ演算子の固有値問題に帰着させる方法であり、パウリの解法はラプラス・ルンゲ・レンツ（LRL）ベクトルと角運動量ベクトルから $so(4)$ 代数を構成出来ることを用いた方法である。このノートではフォックの解法から LRL ベクトルを導く。この着想はバーグマンによるものである。

* Twitter @adhara_mathphys

1　水素様原子スペクトルに関するフォックの解法

この章では水素様原子のハミルトニアンに対するフォックの解法の簡単な流れを書く。詳しくは別のノートを参照のこと。

フォックの解法は水素様原子のハミルトニアン、

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

に対するシュレディンガー方程式

$$\left\{ \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{x} - E \right\} \psi(\boldsymbol{x}) = 0 \tag{2}$$

をフーリエ変換し、運動量表示の波動関数を考えることを特徴とする。

ただし D 次元に拡張した問題を解く。この方法は Bander と Itzykson のレビュー論文で紹介されている。

■D 次元の問題の定義

一般の D 次元（$D \geq 2$）の水素様原子における電子のハミルトニアンの束縛状態エネルギースペクトルを求める問題を考える。すなわち、ハミルトニアン中のラプラシアン Δ や $\frac{1}{x}$

を

$$\Delta = \sum_{i=1}^{D} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \ x = \sqrt{\sum_{i=1}^{D} x_i^2} \tag{3}$$

に読み替えた固有値問題を考える。[*1]

■シュレディンガー方程式のフーリエ変換

関数 $\psi(\boldsymbol{x})$ のフーリエ変換を

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) &:= F\left[\psi(\boldsymbol{x})\right](\boldsymbol{p}) \\ &:= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{D}{2}}} \int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{x}\ \psi(\boldsymbol{x}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p}\right)\end{aligned} \tag{4}$$

で定義したときに、式 2 のフーリエ変換は

$$\left\{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e} - E\right\}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = \frac{\kappa}{\pi S_{D-2}\hbar} \int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}' \frac{\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}')}{|\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'|^{D-1}} \tag{5}$$

となる。ただし D 次元空間中の単位超球 S^{D-1} の表面積の公式

$$S_{D-1} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}\right)}$$

を用いている。

*1 ただし $\frac{1}{x}$ というポテンシャルは $D=3$ 以外ではガウスの法則を満たさないので、電荷相互作用由来のポテンシャルとは言い難い。

この方程式 5 を出発点として、考える。

$$p_0^2 = -2m_e E < 0 \tag{6}$$

とする。（$p_0 > 0$ とする。）

$$(\boldsymbol{p}^2 + p_0^2)\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = \frac{2m_e\kappa}{\pi S_{D-2}\hbar}\int_{\boldsymbol{R}^D} d\boldsymbol{p}' \frac{\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}')}{|\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}'|^{D-1}} \tag{7}$$

と変形できる。

■S^D 上積分への変数変換

$\boldsymbol{R}^D$ 上のベクトル $\boldsymbol{p}$ を $\boldsymbol{R}^{D+1}$ に埋め込む。すなわち、

$$\boldsymbol{u} = \frac{p_0^2 - \boldsymbol{p}^2}{\boldsymbol{p}^2 + p_0^2}\boldsymbol{n} + \frac{2p_0}{\boldsymbol{p}^2 + p_0^2}\boldsymbol{p} \tag{8}$$

によって、$\boldsymbol{R}^{D+1}$ 上のベクトル $\boldsymbol{p}$ を導入する。これにより新たな直交基底ベクトル $\boldsymbol{n}$ が加わったことになる。当然 $\boldsymbol{n}\perp\boldsymbol{p}$ が成立する。

ここで、

$$|\boldsymbol{u}| = 1 \tag{9}$$

となっているので、

$$\boldsymbol{u} \in S^D \tag{10}$$

である。

この変換は$\boldsymbol{R}^D$からS^Dへの「ほぼ」一対一への変換となっている。例外は、$-\boldsymbol{n} \in S^D$がR^D上の点が一意に定まらないことである。すなわち、$|\boldsymbol{p}| \to \infty$のとき$\boldsymbol{u} \to -\boldsymbol{n}$となる。このような変換を立体射影と呼ぶ。一点を除いてコンパクトな多様体とノンコンパクトな多様体（ここでは$\boldsymbol{R}^D$）を一対一対応させることを一点コンパクト化という。上記の置換によりS^D上の積分$\int_{S^D} d\Omega_D$にすることが出来る。以下、S^D上の点を$\boldsymbol{u}$と書いたりΩ_Dと書く。

ここで、

$$\Psi(\boldsymbol{u}) = \sqrt{\frac{S_D}{p_0}} \left(\frac{p_0^2 + p^2}{2p_0} \right)^{\frac{D+1}{2}} \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) \tag{11}$$

を導入すると、

$$\Psi(\boldsymbol{u}) = \frac{2m_e \kappa}{2p_0 \pi S_{D-2} \hbar} \int_{S^D} d\Omega_D(\boldsymbol{u}') \frac{\Psi(\boldsymbol{u}')}{|\boldsymbol{u} - \boldsymbol{u}'|^{D-1}} \tag{12}$$

というフレドホルム型の固有積分方程式に帰着する。

■積分方程式の解

式 12 の解は球面調和関数

$$Y_{n\alpha}(\boldsymbol{u}) \tag{13}$$

となる。すなわち、固有関数空間は$SO(D)$のユニタリ既約表現空間である。

ただし n は既約表現のラベルを表し、

$$\Delta_{S^D} Y_{n\alpha}(\boldsymbol{u}) = -n(n+D-1) Y_{n\alpha}(\boldsymbol{u}) \tag{14}$$

である。また α は既約表現空間内でのラベリングである。これは縮退の数

$$_{n+D}C_n - {}_{n+D-2}C_{n-2} \tag{15}$$

だけある。

積分方程式の固有値は

$$\frac{2m_e\kappa}{p_0\hbar} = (D+2n-1) \tag{16}$$

のように与えられエネルギーは

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{1}{\left(\frac{2n+D-1}{2}\right)^2}\frac{m_e}{\hbar^2}\kappa^2 \tag{17}$$

となる。

2　フォックの解法から LRL ベクトルの導出

2.1　四次元空間の回転生成子

フォックの解法における $\boldsymbol{u}$ 表示の波動関数 $\Psi(\boldsymbol{u})$（式 11 のもの）は、$\boldsymbol{R}^4$ におけるラプラス・ベルトラミ演算子の固有関

数であるから、4 次元の回転群を作用させても同じ固有値の固有関数のままである。すなわち、4 次元の回転群はハミルトニアンを不変にする。

四次元回転群の生成子は

$$L_{ij} = u_i \frac{\partial}{\partial u_j} - u_j \frac{\partial}{\partial u_i} \tag{18}$$

のように与えられる。すなわち、

$$\begin{pmatrix} \cos\theta_{ij} & -\sin\theta_{ij} \\ \sin\theta_{ij} & \cos\theta_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_i \\ u_j \end{pmatrix} = e^{\theta_{ij} L_{ij}} \begin{pmatrix} u_i \\ u_j \end{pmatrix} \tag{19}$$

のようになっている。

テイラー展開をすることにより、滑らかな関数 f に対して、

$$e^{\theta_{ij} L_{ij}} f(\boldsymbol{u}) = f(e^{\theta_{ij} L_{ij}} \boldsymbol{u}) \tag{20}$$

が成立することがわかる。

2.2　元の座標への変数変換

ここで、$\boldsymbol{L}$ を変数変換により、元の座標 $\boldsymbol{p}$（とそれに正準共役な $\boldsymbol{x}$）で表示することを考える。まず、

$$u_0 = \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{n} = \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2} \tag{21}$$

$$p^2 = p_0^2 \frac{1 - u_0}{1 + u_0} \tag{22}$$

であるから、$(i=1,2,3)$ に対して、

$$p_i = \frac{p_0^2+p^2}{2p_0} u_i \tag{23}$$

$$= \frac{p_0}{1+u_0} u_i \tag{24}$$

が成立すること、さらに

$$L_{ij} := u_i \frac{\partial}{\partial u_j} - u_j \frac{\partial}{\partial u_i}$$

$$= \sum_{k=1,2,3} \left(u_i \frac{\partial p_k}{\partial u_j} \frac{\partial}{\partial p_k} - u_j \frac{\partial p_k}{\partial u_i} \frac{\partial}{\partial p_k} \right) \tag{25}$$

であることを用いると、$i=0, j=1,2,3$ のとき、

$$L_{0j} = \sum_{k=1,2,3} \left(u_0 \frac{\partial p_k}{\partial u_j} \frac{\partial}{\partial p_k} - u_j \frac{\partial p_k}{\partial u_0} \frac{\partial}{\partial p_k} \right)$$

$$= \sum_{k=1,2,3} \left(u_0 \frac{\delta_{kj} p_0}{1+u_0} \frac{\partial}{\partial p_k} - u_j \frac{-p_0 u_k}{(1+u_0)^2} \frac{\partial}{\partial p_k} \right)$$

$$= \sum_{k=1,2,3} \left(\delta_{kj} \frac{p_0^2 - p^2}{2p_0} + \frac{p_j p_k}{p_0} \right) \frac{\partial}{\partial p_k}$$

$$= \frac{p_j}{p_0} \frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}}{i\hbar} + \frac{p_0^2 - p^2}{2p_0} \frac{x_j}{i\hbar} \tag{26}$$

となる。（正準交換関係より、$x_i = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_i}$ を用いた。）また、$i,j=1,2,3$ のとき、

$$
\begin{aligned}
L_{ij} &= \sum_{k=1,2,3}\left(u_i\frac{\delta_{kj}p_0}{1+u_0}\frac{\partial}{\partial p_k} - u_j\frac{\delta_{ki}p_0}{1+u_0}\frac{\partial}{\partial p_k}\right) \\
&= p_i\frac{\partial}{\partial p_j} - p_j\frac{\partial}{\partial p_i} \\
&= \frac{1}{i\hbar}\left(p_i x_j - p_j x_i\right) \\
&= \frac{i}{\hbar}\left(x_i p_j - x_j p_i\right)
\end{aligned}
\tag{27}
$$

となる。

2.3 元の座標におけるハミルトニアンを不変にする演算子

最初に述べたように $\Psi(\boldsymbol{u})(\propto (p_0^2+p^2)^2\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}))$ に対して L_{ij} から指数写像で生成される群を作用させても変化しない。したがって、シュレディンガー方程式の解の $\boldsymbol{p}$ 表示 $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$ に対して、

$$
\frac{1}{(p_0^2+p^2)^2}L_{ij}(p_0^2+p^2)^2 \tag{28}
$$

から指数写像で生成される群を作用させても変化しない。すなわち、$\frac{1}{(p_0^2+p^2)^2}L_{ij}(p_0^2+p^2)^2$ がハミルトニアンを不変にする演算子である。

■角運動量

$i,j=1,2,3$ のとき、

$$
\begin{aligned}
L_{ij}(p_0^2+p^2)^2 &= \left(p_i\frac{\partial}{\partial p_j}-p_j\frac{\partial}{\partial p_i}\right)(p_0^2+p^2)^2 \\
&= (p_0^2+p^2)^2\left(p_i\frac{\partial}{\partial p_j}-p_j\frac{\partial}{\partial p_i}\right) \\
&\quad + 4p_ip_j(p_0^2+p^2)-4p_jp_i(p_0^2+p^2) \\
&= (p_0^2+p^2)^2L_{ij} \qquad (29)
\end{aligned}
$$

であり、

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{(p_0^2+p^2)^2}L_{ij}(p_0^2+p^2)^2 &= L_{ij} \\
&= \frac{i}{\hbar}(x_ip_j-x_jp_i) \qquad (30)
\end{aligned}
$$

は三次元空間の角運動量演算子である。

2.4　LRL ベクトル

$i=0, j=1,2,3$ のとき、

$$
\begin{aligned}
L_{0j}(p_0^2+p^2)^2 &= (p_0^2+p^2)^2L_{0j}+\frac{4p_jp^2}{p_0}(p_0^2+p^2) \\
&\quad + \frac{p_0^2-p^2}{2p_0}4p_j(p^2+p_0^2) \\
&= (p_0^2+p^2)^2\left(L_{0j}+\frac{2p_j}{p_0}\right) \qquad (31)
\end{aligned}
$$

であり、

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{(p_0^2+p^2)^2}L_{0j}(p_0^2+p^2)^2 \\
&= L_{0j} + \frac{2p_j}{p_0} \\
&= \frac{p_j}{p_0}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}}{i\hbar} + \frac{p_0^2-p^2}{2p_0}\frac{x_j}{i\hbar} + \frac{2p_j}{p_0} \\
&= \frac{1}{p_0 i\hbar}\left(p_j\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x} + \frac{p_0^2-p^2}{2}x_j + 2p_j i\hbar\right)
\end{aligned}
\tag{32}
$$

となる。ここで、LRL ベクトルは

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{M} &= \frac{1}{2m_e}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L} - \boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) - \frac{\kappa\boldsymbol{x}}{r} \\
&= \frac{1}{2m_e}\left(\sum_i p_i\boldsymbol{x}p_i - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})\boldsymbol{p} + \boldsymbol{x}p^2 - (\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}\right) - \frac{\kappa\boldsymbol{x}}{r}
\end{aligned}
\tag{33}
$$

で定義されるが、

$$
\begin{aligned}
M_j &= \frac{1}{2m_e}(p^2 x_j + p_j i\hbar - p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}) - i\hbar p_j \\
&\quad + 2i\hbar p_j + p^2 x_j - 4i\hbar p_j - p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})) - \frac{\kappa x_j}{r} \\
&= \frac{1}{m_e}(p^2 x_j - 2i\hbar p_j - p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})) - \frac{\kappa x_j}{r} \\
&= \frac{1}{m_e}\left\{\left(p^2 - \frac{\kappa m_e}{r}\right)x_j - 2i\hbar p_j - p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})\right\} \\
&= \frac{1}{m_e}\left\{\left(m_e H + \frac{p^2}{2}\right)x_j - 2i\hbar p_j - p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})\right\} \\
&= \frac{1}{m_e}\left\{\left(m_e E + \frac{p^2}{2}\right)x_j - 2i\hbar p_j - p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})\right\} \\
&= -\frac{1}{m_e}\left\{\frac{p_0^2 - p^2}{2}x_j + 2i\hbar p_j + p_j(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x})\right\} \qquad (34)
\end{aligned}
$$

群が作用する関数空間をエネルギー一定のものに限ることができるので、$H = E$（定数）としており、$2mE = -p_0^2$ を用いた。

したがって、

$$
\frac{1}{(p_0^2 + p^2)^2} L_{0j}(p_0^2 + p^2)^2 = -\frac{m_e}{p_0 i\hbar} M_j \qquad (35)
$$

となる。