Kustaanheimo-Stiefel 変換

（その 3）Schrödinger 方程式を解く

adhara*

2018 年 5 月 20 日

概要

本ノートでは非相対論的水素原子の Schrödinger 方程式を Kustaanheimo-Stiefel 変換によって四次元空間中の調和振動子の量子力学的問題に書き換えた方程式を実際に解く。本ノートを書くにあたり Cornish, F. H. J. (1984) [*1] を参考にしている。

* Twitter @adhara_mathphys

*1 Cornish, F. H. J. (1984). The hydrogen atom and the four-dimensional harmonic oscillator. Journal of Physics A: Mathematical and General, 17(2), 323.

目次

1　前ノートのおさらい

■問題設定

非相対論的水素様原子に対する Schrödinger 方程式、

$$H\Psi(\boldsymbol{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

から束縛状態のスペクトルと波動関数を求めることを考える。すなわち、式 1 においては $E<0$ の解を求めるものとする。

簡単のために幾分の規格化を行っておく。すなわち、

$$\begin{cases} \frac{8m_eE}{\hbar^2} = -\alpha^4 \\ \lambda = \frac{8m_e}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \end{cases}$$

とおくと、

$$\left(4\nabla^2 + \frac{\lambda}{r} - \alpha^4\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{2}$$

と書き換えられる。

以下、式 2 の固有方程式を考えるものとする。

■Kustaanheimo-Stiefel 変換

Kustaanheimo-Stiefel 変換は

$$\Phi_{KS} \; : \; \mathbb{R}^3 \times S^1 \to \mathbb{C}^2 : (x, y, z, \sigma) \mapsto (\xi_a, \xi_b) \tag{3}$$

$$\xi_a = \sqrt{r} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\mathrm{i}(\sigma+\phi)/2} \tag{4}$$

$$\xi_b = \sqrt{r} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{\mathrm{i}(\sigma-\phi)/2} \tag{5}$$

で与える。ただし上記の変換 5 では極座標表示を考えている。

$$(x, y, z) = (r \sin\theta \cos\phi, r \sin\theta \sin\phi, r \cos\theta)$$

$$(r \geq 0, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi < 2\pi)$$

また、

$$0 \leq \sigma < 4\pi$$

である。この写像はほぼ[*2]一対一対応となっている。

この変換を用いると

Schrödinger 方程式 2 は

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi_a}\frac{\partial}{\partial \bar{\xi}_a} + \frac{\partial}{\partial \xi_b}\frac{\partial}{\partial \bar{\xi}_b} + \lambda - \alpha^4(\xi_a\bar{\xi}_a + \xi_b\bar{\xi}_b)\right)\Psi(\xi_a, \bar{\xi}_a, \xi_b, \bar{\xi}_b) = 0 \tag{6}$$

[*2] 極点を除けば

と変形できる。また波動関数が σ を変数として含まないことから、

$$\left(\xi_a \frac{\partial}{\partial \xi_a} - \bar{\xi}_a \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}_a} + \xi_b \frac{\partial}{\partial \xi_b} - \bar{\xi}_b \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}_b}\right) \Psi(\xi_a, \bar{\xi}_a, \xi_b, \bar{\xi}_b) = 0 \tag{7}$$

という拘束条件を表す偏微分方程式が成立する。

■四次元空間中の調和振動子の問題への変換

　さらに四次元空間中の調和振動子の問題へ書き換えることも可能である。変数変換

$$\begin{cases} \xi_a = q_1 + \mathrm{i} q_2 \\ \xi_b = q_3 + \mathrm{i} q_4 \end{cases}$$

を用いると（ただし $(q_1, q_2, q_3, q_4) \in \mathbb{R}^4$）、式 6 は

$$\left[\frac{\partial}{\partial q_1^2} + \frac{\partial}{\partial q_2^2} + \frac{\partial}{\partial q_3^2} + \frac{\partial}{\partial q_4^2} + \lambda - \alpha^4 \left(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2\right)\right] \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4) = 0 \tag{8}$$

となり、式 7 は

$$\left(q_1 \frac{\partial}{\partial q_2} - q_2 \frac{\partial}{\partial q_1}\right) \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4) = -\left(q_3 \frac{\partial}{\partial q_4} - q_4 \frac{\partial}{\partial q_3}\right) \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4) \tag{9}$$

となる。式 8 は四次元空間中の等方調和振動子の Schrödinger 方程式に他ならない。式 9 は四次元空間における角運動量を

用いて、

$$L_{12}\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4) = -L_{34}\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4) \tag{10}$$

と表現できる。これは角運動量に関する拘束条件が課せられていることに相当する。

前ノートの主要な結果は、式 8 と式 9 の導出であった。

2　Schrödinger 方程式の求解

以下に、前ノートの主要な結果である、式 8 と式 9 を解くことで水素原子の束縛状態のスペクトルと波動関数を求めることを考える。

2.1　変数分離の実行

四次元空間の角運動量に関する拘束条件の式から、四次元空間表示の波動関数 $\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4)$ は (q_1,q_2) 部分と (q_3,q_4) 部分に変数分離することが可能であることがわかる。[*3]

したがって、

$$\lambda = \lambda_a + \lambda_b \tag{11}$$

$$\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4) = \Psi_a(q_1,q_2)\Psi_b(q_3,q_4) \tag{12}$$

[*3] 拘束条件がなければ四変数全部で変数分離を行なって Hermite 多項式で表す方針になるのだが

と置いて、

$$\left[\frac{\partial}{\partial q_1^2}+\frac{\partial}{\partial q_2^2}+\lambda_a-\alpha^4\left(q_1^2+q_2^2\right)\right]\Psi_a(q_1,q_2)=0 \tag{13}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial q_3^2}+\frac{\partial}{\partial q_4^2}+\lambda_b-\alpha^4\left(q_3^2+q_4^2\right)\right]\Psi_b(q_3,q_4)=0 \tag{14}$$

$$\frac{1}{\Psi_a(q_1,q_2)}\left(q_1\frac{\partial}{\partial q_2}-q_2\frac{\partial}{\partial q_1}\right)\Psi_a(q_1,q_2)=-\frac{1}{\Psi_b(q_3,q_4)}\left(q_3\frac{\partial}{\partial q_4}-q_4\frac{\partial}{\partial q_3}\right)\Psi_b(q_3,q_4) \tag{15}$$

の連立偏微分方程式を解くことに帰着する。

さらに極座標表示 $(q_1,q_2)=(q_a\cos\theta_a,q_a\sin\theta_a),(q_3,q_4)=(q_b\cos\theta_b,q_b\sin\theta_b)$ を用意するのが便利である。これを用いると

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial q_a^2}+\frac{1}{q_a}\frac{\partial}{\partial q_a}+\frac{1}{q_a^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta_a^2}+\lambda_a-\alpha^4q_a^2\right]\Psi_a(q_a,\theta_a)=0 \tag{16}$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial q_b^2}+\frac{1}{q_b}\frac{\partial}{\partial q_b}+\frac{1}{q_b^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta_b^2}+\lambda_b-\alpha^4q_b^2\right]\Psi_b(q_b,\theta_b)=0 \tag{17}$$

$$\frac{1}{\Psi_a(q_a,\theta_a)}\frac{\partial}{\partial\theta_a}\Psi_a(q_a,\theta_a)=-\frac{1}{\Psi_b(q_b,\theta_b)}\frac{\partial}{\partial\theta_b}\Psi_b(q_b,\theta_b) \tag{18}$$

のようにさらに変数分離可能な形となる。

式 18 より Ψ_a, Ψ_b の角度部分はそれぞれ $e^{\mathrm{i}l\theta_a}, e^{-\mathrm{i}l\theta_b}(l \in \mathbb{Z})$ となり、同じ大きさで逆方向の角運動量となっていることがわかる。以下、この $l \in \mathbb{Z}$ を固定して考える。Ψ_a, Ψ_b の動径部分を $R_a(q_a), R_b(q_b)$ とすると

$$\left[\frac{d^2}{dq_a^2} + \frac{1}{q_a}\frac{d}{dq_a} - \frac{l^2}{q_a^2} + \lambda_a - \alpha^4 q_a^2\right] R_a(q_a) = 0 \quad (19)$$

$$\left[\frac{d^2}{dq_b^2} + \frac{1}{q_b}\frac{d}{dq_b} - \frac{l^2}{q_b^2} + \lambda_b - \alpha^4 q_b^2\right] R_b(q_b) = 0 \quad (20)$$

となる。式 19 と 20 は同じ形の二階微分方程式である。これを解くことを考える。

2.2　二階微分方程式の解法

以下、

$$\left[\frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{q}\frac{d}{dq} - \frac{l^2}{q^2} + \lambda_i - \alpha^4 q^2\right] R(q) = 0 \quad (21)$$

を解くことを考える。$\alpha q = x$ と置くと、

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d}{dq} - \frac{l^2}{x^2} + \frac{\lambda_i}{\alpha^2} - x^2\right] R(q) = 0 \quad (22)$$

となる。ここで $R(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} x^{|l|} T(x)$ とすると[*4]、ちょっとした計算により

$$T''(x) + \left(\frac{2|l|+1}{x} - 2x \right) T' + \left[\frac{\lambda_i}{\alpha^2} - 2(|l|+1) \right] T = 0 \tag{23}$$

となる。

Laguerre 陪微分方程式に近づけるためにはもう一工夫必要である。すなわち、$t = x^2$ と置く。これを用いると $\frac{d}{dx} = 2t^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dt}, \frac{d^2}{dx^2} = 2\frac{d}{dt} + 4t\frac{d^2}{dt^2}$ などとなるので、

$$t\frac{d^2T}{dt^2} + [(|l|+1) - t]\frac{dT}{dt} + \left(\frac{\lambda_i}{4\alpha^2} - \frac{|l|+1}{2} \right) T = 0 \tag{24}$$

となる。遠方で減衰する解となる条件は $\frac{\lambda_i}{4\alpha^2} - \frac{|l|+1}{2}$ が非負整数となることである。これにより

$$T(x) \propto L^{|l|}_{\frac{\lambda_i}{4\alpha^2} - \frac{|l|+1}{2}}(x^2) \tag{25}$$

であることがわかる。

[*4] Laguerre 陪微分方程式 $x\frac{d^2L_n^k}{dx^2} + (k+1-x)\frac{dL_n^k}{dx} + nL_n^k = 0$ に持ち込む腹である。因みに参照している Cornish, F. H. J. (1984) の論文とは定義が異なっている

2.3　波動関数とエネルギー

以上より、

$$n_a := \frac{\lambda_a}{4\alpha^2} - \frac{|l|+1}{2} \in \mathbb{Z}_{\geq 0} \tag{26}$$

$$n_b := \frac{\lambda_b}{4\alpha^2} - \frac{|l|+1}{2} \in \mathbb{Z}_{\geq 0} \tag{27}$$

となるような $\lambda_a, \lambda_b, \alpha$ に対して物理的な解が存在し、

$$\Psi_a(q_a, \theta_a) \propto e^{-\frac{\alpha^2 q_a^2}{2}} (\alpha q_a)^{|l|} L_{n_a}^{|l|}((\alpha q_a)^2) e^{\mathrm{i} l \theta_a} \tag{28}$$

$$\Psi_b(q_b, \theta_b) \propto e^{-\frac{\alpha^2 q_b^2}{2}} (\alpha q_b)^{|l|} L_{n_b}^{|l|}((\alpha q_b)^2) e^{-\mathrm{i} l \theta_b} \tag{29}$$

となる。ここで

$$\lambda = 4\alpha^2 (n_a + n_b + |l| + 1) \tag{30}$$

$$\lambda = \frac{8m_e}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \tag{31}$$

$$\frac{8m_e E}{\hbar^2} = -\alpha^4 \tag{32}$$

より、

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{(n_a + n_b + |l| + 1)^2} \tag{33}$$

2.3.1 縮重度

下から N 番目のエネルギー準位は

$$E_N = -\frac{1}{2}\frac{m_e}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\frac{1}{N^2} \tag{34}$$

である。この順位の縮重度は

$$\begin{aligned} D_N &= \sum_{l=-(N-1)}^{N-1}(N-|l|) \\ &= N(2N-1) - 2\sum_{l=1}^{N-1} l \\ &= N^2 \end{aligned} \tag{35}$$

$$\tag{36}$$

となる。

2.3.2 波動関数の $\mathbb{C}^2$ での表示

波動関数を $(\xi_a, \bar{\xi}_a, \xi_b, \bar{\xi}_b)$ で表すことを考える。変換式

$$e^{\mathrm{i}\theta_a} = (\xi_a/\bar{\xi}_a)^{\frac{1}{2}}, e^{-\mathrm{i}\theta_b} = (\xi_b/\bar{\xi}_b)^{-\frac{1}{2}} \tag{37}$$

$$q_a^2 = \xi_a\bar{\xi}_a, q_b^2 = \xi_b\bar{\xi}_b \tag{38}$$

を用いると

$$\Psi(\xi_a, \bar{\xi}_a, \xi_b, \bar{\xi}_b) = \Psi_a(\xi_a, \bar{\xi}_a)\Psi_b(\xi_b, \bar{\xi}_b) \tag{39}$$

として、

$$\Psi_a(\xi_a,\bar{\xi_a}) \propto e^{-\frac{\alpha^2\xi_a\bar{\xi}_a}{2}}(\alpha^2\xi_a\bar{\xi_a})^{|l|/2}L_{n_a}^{|l|}(\alpha^2\xi_a\bar{\xi_b})(\xi_a/\bar{\xi_a})^{l/2} \tag{40}$$

$$\Psi_b(\xi_b,\bar{\xi_b}) \propto e^{-\frac{\alpha^2\xi_b\bar{\xi}_b}{2}}(\alpha^2\xi_b\bar{\xi_b})^{|l|/2}L_{n_b}^{|l|}(\alpha^2\xi_a\bar{\xi_b})(\xi_b/\bar{\xi_b})^{-l/2} \tag{41}$$

となる。

2.3.3　波動関数の放物線座標表示

　放物線座標表示とは、

$$(x,y,z) = ((\lambda_1\lambda_2)^{1/2}\cos\phi, (\lambda_1\lambda_2)^{1/2}\sin\phi, (\lambda_1-\lambda_2)/2) \tag{42}$$

のような変数変換をおこなったものである。（ただし $\lambda_1,\lambda_2 \in \mathbb{R}, 0 \le \phi < 2\pi$）

　この時、

$$\lambda_1 = r+z = r(1+\cos\theta) = 2r\cos^2\frac{\theta}{2} = 2\xi_a\bar{\xi_a} \tag{43}$$

$$\lambda_2 = r-z = r(1-\cos\theta) = 2r\sin^2\frac{\theta}{2} = 2\xi_b\bar{\xi_b} \tag{44}$$

$$(\xi_a/\bar{\xi_a})^{l/2}(\xi_b/\bar{\xi_b})^{-l/2} = (e^{2\mathrm{i}\phi})^{l/2} = e^{\mathrm{i}l\phi} \tag{45}$$

$$\xi_a = \left(\frac{\lambda_1}{2}\right)^{1/2} e^{\mathrm{i}(\sigma+\phi)/2} \tag{46}$$

$$\xi_b = \left(\frac{\lambda_2}{2}\right)^{1/2} e^{\mathrm{i}(\sigma-\phi)/2} \tag{47}$$

となる。[*5]

この表示では

$$\begin{aligned} &\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \phi) \\ &\propto e^{-\frac{\alpha^2(\lambda_1+\lambda_2)}{4}} (\lambda_1\lambda_2)^{|l|/2} L_{n_a}^{|l|}(\alpha^2\lambda_1/2) L_{n_b}^{|l|}(\alpha^2\lambda_2/2) e^{\mathrm{i}l\phi} \end{aligned} \tag{48}$$

となる。[*6]

このように KS 変換による四次元空間調和振動子的な解は放物線座標表示と等価である。

[*5] 補助的な変数として $0 \leq \sigma < 4\pi$ が必要である。

[*6] 結局 σ は出てこない。