$su(1,1)$ 代数を使った水素様原子に対するシュレディンガー方程式の解法

adhara*

2017 年 9 月 17 日

1　導入

水素様原子に対するシュレディンガー方程式、

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

を解くことを考える。ここで、Z は原子の価数である。また、m_e は正確には電子そのものの質量というよりは換算質量であるべきである。

* Twitter @adhara_mathphys

中心力ポテンシャルの問題なので、球座標表示 (r, θ, ϕ) で解くことができる。中心力下ポテンシャルでは、よく知られているように角運動量演算子 $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times (-i\hbar\nabla_{\boldsymbol{r}})$ に対して、$\boldsymbol{L}^2$ が保存する。球座標表示にして、角運動量演算子を用いるとシュレディンガー方程式は

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{\boldsymbol{L}^2}{\hbar^2 r^2} + \frac{2Z}{r}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2} + 2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{2}$$

のように書き換えられる。よく知られているように角度部分と動径部分は変数分離することが出来る、すなわち球面調和関数を用いて、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r) \tag{3}$$

と書くことが出来る。整数 l, m はそれぞれ角運動量量子数、磁気量子数と呼ばれ、$l \geq 0, -l \leq m \leq l$ である。

ここで、$Y_{lm}(\theta, \phi)$ は L^2, L_z の同時固有状態であり、

$$\boldsymbol{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{4}$$

$$\boldsymbol{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{5}$$

である。さらに規格化条件

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \left|Y_{lm}(\theta, \phi)\right|^2 = 1 \tag{6}$$

が成立している。

したがって、動径部分の固有値方程式

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2Z}{r}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{m_e}{\hbar^2}+2E\frac{m_e}{\hbar^2}\right]R_l(\boldsymbol{r})=0 \tag{7}$$

に帰着する。以下、この固有値方程式を $su(1,1)$ を用いて解く。

2　$su(1,1)$ 代数の導入

$su(1,1)$ 代数は三次元ベクトル空間上で定義されるリー代数であり、生成子 K_0, K_1, K_2 に対して、

$$[K_1, K_2] = -iK_0 \tag{8}$$

$$[K_0, K_1] = iK_2 \tag{9}$$

$$[K_2, K_0] = iK_1 \tag{10}$$

が成立するものである。第一式の右辺の符号が $+$ となった場合は、$su(2)$ 代数になる。

$su(2)$ と $su(1,1)$ は次元が同じだが、性質が著しく異なる部分がある。すなわち、$su(2)$ から生成されるリー群がコンパクトであるのにたいして、$su(1,1)$ ではノンコンパクトとなる。それに伴って既約ユニタリ表現空間の次元が $su(1,1)$ では無限となる。

$su(2)$ 代数同様、昇降演算子を定義できる。$K_\pm = K_1 \pm iK_2$ としたときに、

$$[K_0, K_\pm] = \pm K_\pm, [K_+, K_-] = -2K_0 \tag{11}$$

が成立する。さらに、全ての生成子とのリーブラケット演算が 0 となるようなカシミール演算子が存在する。すなわち、

$$C = K_0^2 - K_1^2 - K_2^2 = K_0^2 - \frac{1}{2}\left(K_+K_- + K_-K_+\right) \tag{12}$$

がカシミール演算子である。所々で、やはり $su(2)$ のものとは符号が異なっているので注意されたい。

既約表現は C, K_0 の同時固有状態として、記述することができる。

$$C|k, m'\rangle = k(k-1)|k, m'\rangle \tag{13}$$

$$K_0|k, m'\rangle = (k+m')|k, m'\rangle \tag{14}$$

$k > 0$ は実数、m' は非負整数である。k が同じ固有状態は、同じ既約表現に属する。

対応する固有状態は昇演算子を用いて、次々と生成することができる。

$$|k, m'\rangle = \sqrt{\frac{\Gamma(2k)}{m'!\Gamma(2k+m')}}\left(K_+\right)^{m'}|k, 0\rangle \tag{15}$$

3　$su(1,1)$ 代数を用いた二階微分方程式解法

天下り式になるが、微分を含む演算子

$$K_0 = \frac{d^2}{dy^2} + \frac{a}{y^2} - \frac{y^2}{16} \tag{16}$$

$$K_1 = \frac{d^2}{dy^2} + \frac{a}{y^2} + \frac{y^2}{16} \tag{17}$$

$$K_2 = \frac{-i}{2}\left(y\frac{d}{dy} + \frac{1}{2}\right) \tag{18}$$

たちは、$su(1,1)$ の生成子となっている。すなわち、所定のリーブラケット演算式が満たされている。

この生成子を使って、

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} + \frac{a}{y^2} + by^2 + c\right) f(y) = 0 \tag{19}$$

という二階微分方程式を書き換えることが出来る。すなわち、

$$\left[\left(\frac{1}{2} - 8b\right) K_0 + \left(\frac{1}{2} + 8b\right) K_1 + c\right] f(y) = 0 \tag{20}$$

が満たされている。

ここで、基底変換

$$g_{K_2}(\theta)A = e^{-i\theta K_2} A e^{i\theta K_2} \tag{21}$$

を導入する。

このとき微分方程式

$$\frac{d}{d\theta}\left(g_{K_2}(\theta)K_0\right) = g_{K_2}(\theta)K_1 \tag{22}$$

$$\frac{d^2}{d\theta^2}\left(g_{K_2}(\theta)K_0\right) = g_{K_2}(\theta)K_0 \tag{23}$$

が成立し、

$$g_{K_2}(\theta)K_0 = K_0\cosh(\theta) + K_1\sinh(\theta) \tag{24}$$

となることが分かる。同様に

$$g_{K_2}(\theta)K_1 = K_1\cosh(\theta) + K_0\sinh(\theta) \tag{25}$$

が成立する。

この基底変換を用いると、

$$\begin{aligned}&\left[\left(\frac{1}{2} - 8b\right)K_0 + \left(\frac{1}{2} + 8b\right)K_1 + c\right]f(y)\\ &= \left[ue^{-i\theta K_2}K_0e^{i\theta K_2} + c\right]f(y)\\ &= 0\end{aligned} \tag{26}$$

すなわち、

$$\left[uK_0 + c\right]e^{i\theta K_2}f(y) = 0 \tag{27}$$

となる。ここで、

$$u = -\sqrt{-16b},\ \cosh(\theta) = \frac{1}{u}\left(\frac{1}{2} - 8b\right)$$

$$\sinh(\theta) = \frac{1}{u}\left(\frac{1}{2} + 8b\right)$$

とした（$b < 0, c > 0$ のとき）。

したがって、$e^{i\theta K_2} f(y) = |k, m'\rangle$ のとき、

$$(k + m') = -c/u = c/\sqrt{-16b} \tag{28}$$

が成立する必要がある。

4 解法のシュレディンガー方程式への適用

動径方向シュレディンガー方程式 7 を式 19 の形に書き換える必要がある。$r = y^2, R_l(r) = y^{-3/2} Z_l(y)$ の変数変換を行うと、

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} + \frac{-\frac{3}{4} - 4l(l+1)}{y^2} + 8E\frac{m_e}{\hbar^2}y^2 + 8Z\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) Z_l(y) = 0 \tag{29}$$

したがって、

$$a = -\frac{3}{4} - 4l(l+1),\ b = 8E\frac{m_e}{\hbar^2} < 0,\ c = 8Z\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} > 0 \tag{30}$$

となっている。（束縛状態として、$E < 0$ を考えている。）

ここで、

$$
\begin{aligned}
K_0^2 - K_1^2 &= -\frac{1}{8}\left\{\frac{d^2}{dy^2}, y^2\right\} - \frac{a}{4} \\
&= -\frac{1}{4}y^2\frac{d^2}{dy^2} - \frac{1}{2}y\frac{d}{dy} - \frac{1}{4} - \frac{a}{4} \qquad (31)
\end{aligned}
$$

$$
-K_2^2 = \frac{1}{4}\left(2y\frac{d}{dy} + y^2\frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{4}\right) \qquad (32)
$$

となり、カシミール演算子は、

$$
\begin{aligned}
C &= K_0^2 - K_1^2 - K_2^2 \\
&= -\frac{3}{16} - \frac{a}{4} \\
&= -\frac{3}{16} - \frac{1}{4}\left(-\frac{3}{4} - 4l(l+1)\right) \\
&= l(l+1) \qquad (33)
\end{aligned}
$$

となり、（l が確定している下で）定数となる。したがって、$su(1)$ 代数の既約表現を指定する指数 k は $k = l + 1$ となる。

ここで $n = k + m' = l + m' + 1$ とすると、n は $l + 1$ 以上の整数となる。

したがって、

$$
-n\sqrt{-16 \cdot 8E\frac{m_e}{\hbar^2}} = -8Z\frac{m_e}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \qquad (34)
$$

$$
E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \cdot \frac{m_e}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \qquad (35)
$$

となる。エネルギー E_n に対応する Z_l を Z_{nl} と書くと、

$$Z_{nl} = e^{-i\theta K_2}|l+1, n-(l+1)\rangle \tag{36}$$

となる。この Z_{nl} を変数変換することにより、エネルギー E_n に対応する動径関数 R_{nl} が求まる。