非相対論的水素原子における力学的対称代数

adhara_mathphys

2020 年 10 月 17 日

目次

1　概要

本ノートでは非相対論的水素原子のハミルトニアン

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} - \frac{\kappa}{r}$$

の力学的対称性（dynamical symmetry）を記述する有限次元のリー代数を二通りの方法で構築することを目的とする．力学的対称性とは，ハミルトニアンの固有値問題において見られる縮退の背後にある数学的構造を指す．力学的対称性を記述する有限次元のリー代数とは，その表現論によって上記の縮退を説明することができるリー代数を指す．このリー代数を力学的対称代数（dynamical symmetric algebra）と呼ぶ．水素原子のように高度な縮退を持つ場合は力学的対称性はハミルトニアンの空間的な対称性，すなわち三次元回転対称性よりも高い対称性となる．力学的対称代数を考える恩恵としては，元素周期表の構造の由来がわかる，というものがある．周期表の構造は水素様原子における軌道の縮退を反映したものである．多電子効果によって軌道の縮退は解けるものの，縮退の名残が残っている，例えば，混成軌道や希ガスの安定性やオクテット則などの化学分野においてよく用いられる概念は縮退の名残と考えることができる．

2　ハミルトニアンと可換な物理演算子たち

力学的対称代数はハミルトニアンと可換な演算子から構築されるまず，水素原子の球対称性に対応して角運動量ベクトル[*1]

$$L_k = \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}x_i p_j$$

がハミルトニアンと可換であることはハミルトニアンの三次元回転対称性より容易にわかる．

さらに，Laplace–Runge–Lenz（LRL）ベクトル

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{2m_e}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L} - \boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) - \frac{\kappa}{r}\boldsymbol{r}$$

というものもハミルトニアンと可換となることが知られている．ここで LRL ベクトルは

$$\boldsymbol{M} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2m_e}\left(\boldsymbol{x}p^2 - 2(\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}\right) + xH\right\} + \mathrm{h.c.} \tag{1}$$

のように変形することができることを指摘しておく．ただし h.c. はエルミート共役を表す．

リー代数においては元の間のブラケット演算が定義されていることが必要であるが，量子力学の演算子から構成されるリー代数の場合は交換子をブラケット演算とする．リー代数を特徴付けるものは構造定数であり，リー代数を分類するに当たっては演算子同士の交換子を具体的に計算することが必要であ

*1 本ノートではしばしば Einstein の縮約表記を用いる．

る．したがって，ここまで出てきた演算子，すなわち角運動量ベクトルの各成分や LRL ベクトルの各成分同士の交換子を列挙していく．

まず，角運動量ベクトルの成分である L_x, L_y, L_z は $\mathfrak{so}(3)$ をなす．すなわち，

$$[L_i, L_j] = \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k$$

が成立する．[*2] 他の演算子間の交換子は

$$[L_i, M_j] = \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}M_k$$
$$[M_i, M_j] = -2\mathrm{i}\hbar\frac{H}{m_e}\epsilon_{ijk}L_k$$

となる．この時点では，LRL ベクトルの成分同士の交換関係の右辺に出てくる H のせいで有限次元のリー代数を構成することができない．一般にはアフィン Kac–Moody リー代数となる．有限次元のリー代数を構成するためには一手間必要である．

3　力学的対称代数の一つの構成

有限次元リー代数を構築するために必要な操作は表現空間の制限である．すなわち，演算子が作用する表現空間をハミルトニアンの固有値が E となるような状態からなる部分ヒルベルト空間に制限する．すると，LRL ベクトルの成分同士の交換関係はこの空間においては

$$[M_i, M_j] = -2\mathrm{i}\hbar\frac{E}{m_e}\epsilon_{ijk}L_k$$

となる．これにより，6 つの演算子 $L_x, L_y, L_z, M_x, M_y, M_z$ で閉じた有限次元リー代数を構成することができる．

3.1　力学的対称代数の正体

ここまででリー代数は構成できたが，リー代数の正体はまだ不明である．実は固有値 E の符号によって，リー代数同型の意味で異なるリー代数となるので，場合分けして調べる必要がある．

■$E < 0$ のとき

これは束縛状態を考えることに相当する．この時

$$\tilde{\boldsymbol{M}} = \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}\boldsymbol{M}$$

[*2] $\mathfrak{so}(3)$ は実リー代数なので虚数単位 i が出てこないように演算子を定義しておくべきなのだが，その場合は演算子を i 倍しておく必要がある．すると，演算子はエルミートでなくなり物理量に対応しなくなるという欠点がある．それが嫌なので，物理では i が出てくるのを受け入れてしまっていると考えられる．このノートではそういった物理側の慣習に合わせている．

とおくと，交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\
[L_i, \tilde{M}_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}\tilde{M}_k \\
[\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k
\end{aligned} \tag{2}
$$

の様に集約できる．これは四次元ユークリッド空間における回転群 $SO(4)$ に対応するリー代数 $\mathfrak{so}(4)$ である．

■$E = 0$ のとき

これは古典的には放物線軌道に相当する状態であり非束縛状態である．この時の交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\
[L_i, \tilde{M}_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}\tilde{M}_k \\
[\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] &= 0
\end{aligned} \tag{3}
$$

の様に集約される．これは 3 次元ユークリッド空間における運動群 $ISO(3)$ [*3]に対応するリー代数 $\mathfrak{iso}(3)$ である．

■$E > 0$ のとき

これは散乱状態を考えることに相当する．この時

$$
\tilde{\boldsymbol{M}} = \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}\boldsymbol{M}
$$

とおくと，交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\
[L_i, \tilde{M}_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}\tilde{M}_k \\
[\tilde{M}_i, \tilde{M}_j] &= -\mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k
\end{aligned} \tag{4}
$$

の様に集約できる．これは Minkowski 空間 $\mathbb{R}^{3,1}$ における狭義ローレンツ変換群 $SO^+(3,1)$ に対応するリー代数 $\mathfrak{so}(3,1)$ である．

4 力学的対称代数のもう一つの構成方法

量子力学版の LRL ベクトルと呼ばれるものにはもう一つある．すなわち，

$$
\boldsymbol{M}(E) = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2m_e}\left(\boldsymbol{x}p^2 - 2(\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{p}\right) + xE\right\} + \mathrm{h.c.} \tag{5}
$$

によって定義されるベクトルも LRL ベクトルと呼ばれる．ここで，E はある実数であり特にハミルトニアンの固有値である必要は特にはない．この LRL ベクトルは Bargmann[4] が導入し，Pauli[2] と Fock[3] の水素原子スペクトルの解法の関係を明らかにするために用いられた．

[*3] ユークリッド空間の連続対称性は回転対称性と並進対称性である．

この LRL ベクトルの成分が関わる交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, M_j(E)] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}M_k(E) \\
[M_i(E), M_j(E)] &= -2\mathrm{i}\hbar\frac{E}{m_e}\epsilon_{ijk}L_k
\end{aligned} \tag{6}
$$

のように計算される．このことから $L_x, L_y, L_z, M_x(E), M_y(E), M_z(E)$ も有限次元リー代数をなすことがわかる．

先の節までの LRL ベクトルと同様に E の符号によって異なるリー代数（リー代数同型の意味で）となるので，場合分けして調べる必要がある．

■$E < 0$ のとき

この時

$$
\boldsymbol{M}_<(E) = \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}\boldsymbol{M}(E)
$$

とおくと，交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\
[L_i, M_{<,j}(E)] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}M_{<,k}(E) \\
[M_{<,i}(E), M_{<,j}(E)] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k
\end{aligned} \tag{7}
$$

の様に集約できる．これは四次元ユークリッド空間における回転群 $SO(4)$ に対応するリー代数 $\mathfrak{so}(4)$ である．

■$E = 0$ のとき

この時の交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\
[L_i, M_j(0)] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}M_k(0) \\
[M_i(0), M_j(0)] &= 0
\end{aligned}
$$

の様に集約される．これは 3 次元ユークリッド空間の運動群 $ISO(3)$ に対応するリー代数 $\mathfrak{iso}(3)$ である．

■$E > 0$ のとき

この時

$$
\boldsymbol{M}_>(E) = \sqrt{\frac{m_e}{2|E|}}\boldsymbol{M}(E)
$$

とおくと，交換子は

$$
\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k \\
[L_i, M_{>,j}(E)] &= \mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}M_{>,k}(E) \\
[M_{>,i}(E), M_{>,j}(E)] &= -\mathrm{i}\hbar\epsilon_{ijk}L_k
\end{aligned} \tag{8}
$$

の様に集約できる．これは Minkowski 空間 $\mathbb{R}^{3,1}$ における狭義ローレンツ変換群 $SO^{+}(3,1)$ に対応するリー代数 $\mathfrak{so}(3,1)$ である．

5　まとめと展望

本ノートでは二種類の方法により非相対論的水素原子における力学的対称代数を構築した．いずれの方法についても三種類の異なるリー代数が構築される．これらのリー代数の（ユニタリ）表現論を用いることにより，水素原子においてエネルギー縮退している状態間を代数的に結びつけることが可能である．

本記事で構築された力学的対称代数の拡張について記す．一つ目の方法によって導出された 3 種類の力学的対称代数のそれぞれは，異なるエネルギー状態を結びつける代数構造を含ませる様に拡張される．これによって構成される三種類のリー代数はいずれの場合もリー代数 $\mathfrak{so}(4,2)$ である．二つ目の方法によって導出された 3 種類の力学的対称代数については，これらを部分代数に含む大きなリー代数 $\mathfrak{so}(4,1)$ を構成することができる．これに異なるエネルギー状態を結びつける代数構造を含ませることで，やはり $\mathfrak{so}(4,2)$ を構成することができる．これらの拡張による恩恵は，エネルギーの符号が同じであるすべての状態を既約表現に含むリー代数を考えることができることである．すなわち，エネルギーの符号が同じであるすべての状態間を代数操作によって関係付けることが可能になる．

参考文献

[1] C. E. Wulfman. (2010). Dynamical Symmetry. World Scientific.
[2] W. Pauli. (1926) Z. Physik 36, 336.
[3] V. Fock. (1935). Z. Physik 98, 145.
[4] V. Bargmann. (1936). Z. Physik 99, 576.