Kustaanheimo–Stiefel 変換

（その５）Schrödinger 方程式を SO(4) 対称性が顕わに出る代数的手法により解く

adhara*

2021 年 5 月 5 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水素原子の持つ SO(4) 対称性が顕わに出るような代数的手法により解いた．

目次

* Twitter @adhara_mathphys

1 Kustaanheimo–Stiefel 変換による方程式の書き換え

1.1 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，

$$\begin{cases} \frac{8m_e E}{\hbar^2} = -\alpha^4,\ \alpha > 0 \\ \lambda = \frac{8m_e}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \end{cases} \tag{2}$$

とおくと，

$$\left(4\nabla^2 + \frac{\lambda}{r} - \alpha^4\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{3}$$

と書き換えられる．

1.2 Kustaanheimo–Stiefel 変換の導入

Kustaanheimo–Stiefel 変換は

$$\Phi_{KS} : \mathbb{R}^3 \times S^1 \to \mathbb{C}^2 : (x, y, z, \sigma) \mapsto (\xi_a, \xi_b) \tag{4}$$

$$\xi_a = \sqrt{r}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{\mathrm{i}(\sigma+\phi)/2} \tag{5}$$

$$\xi_b = \sqrt{r}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{\mathrm{i}(\sigma-\phi)/2} \tag{6}$$

で与える．ただし上記の変換 6 では変換前の座標としては極座標を考えている．

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

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

また，

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

である．この写像はほぼ[*1]一対一対応となっている．

$$x + \mathrm{i}y = 2\xi_a\bar{\xi}_b, z = \xi_a\bar{\xi}_a - \xi_b\bar{\xi}_b \tag{7}$$

[*1] 極点を除けば

の関係にある．

この変換を用いると

Schrödinger 方程式 3 は

$$\left(\frac{\partial}{\partial\xi_a}\frac{\partial}{\partial\bar{\xi}_a}+\frac{\partial}{\partial\xi_b}\frac{\partial}{\partial\bar{\xi}_b}+\lambda-\alpha^4(\xi_a\bar{\xi}_a+\xi_b\bar{\xi}_b)\right)\Psi(\xi_a,\bar{\xi}_a,\xi_b,\bar{\xi}_b)=0 \tag{8}$$

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，

$$\left(\xi_a\frac{\partial}{\partial\xi_a}-\bar{\xi}_a\frac{\partial}{\partial\bar{\xi}_a}+\xi_b\frac{\partial}{\partial\xi_b}-\bar{\xi}_b\frac{\partial}{\partial\bar{\xi}_b}\right)\Psi(\xi_a,\bar{\xi}_a,\xi_b,\bar{\xi}_b)=0 \tag{9}$$

という拘束条件を表す偏微分方程式が成立する．

1.3　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

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

を用いると（ただし $(q_1,q_2,q_3,q_4)\in\mathbb{R}^4$），式 8 は

$$\mathcal{H}\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4)=\epsilon\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4) \tag{10}$$

となり，式 9 は

$$(L_{12}+L_{34})\,\Psi(q_1,q_2,q_3,q_4)=0 \tag{11}$$

となる．[*2] 但し，

$$\epsilon=\frac{\lambda}{\alpha^2}, \tag{12}$$

$$\mathcal{H}=-\left(\frac{\partial}{\partial q_1^2}+\frac{\partial}{\partial q_2^2}+\frac{\partial}{\partial q_3^2}+\frac{\partial}{\partial q_4^2}\right)+\left(q_1^2+q_2^2+q_3^2+q_4^2\right)=-\Delta_{\mathbb{R}^4}+q^2 \tag{13}$$

$$L_{ij}=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(q_i\frac{\partial}{\partial q_j}-q_j\frac{\partial}{\partial q_i}\right) \tag{14}$$

である．式 10 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 11 は四次元空間における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．式 10 と式 11 を連立させて解くことで，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] $L_{12}=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial\sigma}+\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$，$L_{34}=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial\sigma}-\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ より $(L_{12}+L_{34})\propto\frac{\partial}{\partial\sigma}$ となり，式 11 は Ψ が σ に依存しないことを保証する式となっている．

1.4　ボソン演算子の導入

ボソン演算子

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q_i + \frac{\partial}{\partial q_i}\right), a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q_i - \frac{\partial}{\partial q_i}\right) \tag{15}$$

を導入すると，ボソン演算子間の交換関係

$$\left[a_i, a_j^\dagger\right] = \delta_{ij},\ [a_i, a_j] = \left[a_i^\dagger, a_j^\dagger\right] = 0 \tag{16}$$

を満たすことがわかる．ここで，

$$N_i = a_i^\dagger a_i,\ \mathcal{N} = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 \tag{17}$$

·とおくと，

$$\mathcal{H} = 2\mathcal{N} + 4 \tag{18}$$

と書くことができる．

1.5　式 10 の対称性

角運動量演算子はボソン演算子を用いると

$$L_{ij} = -\mathrm{i}\left(a_i^\dagger a_j - a_j^\dagger a_i\right) \tag{19}$$

と表せる．

ここで，

$$[a_i^\dagger a_j, a_k^\dagger a_l] = \delta_{jk} a_i^\dagger a_l - \delta_{il} a_k^\dagger a_j \tag{20}$$

であることから，$a_i^\dagger a_j, 1 \leq i, j \leq 4$ たちは Lie 代数をなす．一方で，(i, j) 成分のみ 1 で他の要素は 0 の 4×4 行列 E_{ij} を考えると，

$$[E_{ij}, E_{kl}] = \delta_{jk} E_{il} - \delta_{il} E_{kj} \tag{21}$$

$E_{ij}, 1 \leq i, j \leq 4$ たちは Lie 代数をなし，$a_i^\dagger a_j, 1 \leq i, j \leq 4$ がなす Lie 代数と同型である．

また，

$$S_{ij} = \left(a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i\right) \tag{22}$$

という演算子を導入しておくと，L_{ij}, S_{ij}, N_i はエルミート行列とみなすことができる．特に，$\mathrm{i}L_{ij}, \mathrm{i}S_{ij}, (i < j), \mathrm{i}N_i$ の 16 演算子がなす Lie 代数は線形独立な 4×4 行列の反エルミート行列がなす Lie 代数と同型であることがわかる．すなわち，これらは実 Lie 代数 $\mathfrak{u}(4)$ の基底である．

さらに，

$$N_{ij} = 2(N_i + N_j) - \mathcal{N} \tag{23}$$

とおくと，$\mathrm{i}L_{ij}, \mathrm{i}S_{ij}, (i < j), \mathrm{i}N_{12}, \mathrm{i}N_{13}, \mathrm{i}N_{14}$ の 15 演算子がなす Lie 代数は線形独立なトレース 0 の 4×4 行列の反エルミート行列がなす Lie 代数と同型であることがわかる．すなわち，これらは実 Lie

代数 $\mathfrak{su}(4)$ の基底である．単純 Lie 代数 $\mathfrak{su}(4)$ の階数は 3 なので，Cartan 部分代数の次元は 3 となる．例えば，$\mathrm{i}L_{12}$，$\mathrm{i}L_{34}$，$\mathrm{i}N_{12}$ の線型結合がなす部分代数は Cartan 部分代数となる．また，$\mathcal{N}$ あるいは $\mathcal{H}$ は上記 Lie 代数の元と全て可換である（Casimir 演算子）ことから，$\mathfrak{su}(4)$ を式 10 の対称性を記述する Lie 代数であると考える．

1.6 式 10 と式 11 を連立したときの対称性について

式 10 が $\mathfrak{su}(4)$ の作用で不変な一方で，$L_{12}+L_{34}$ は $\mathfrak{su}(4)$ の中心元ではないことから，式 11 は $\mathfrak{su}(4)$ で不変とはならない．つまり，式 10 と式 11 を連立したときの対称性は，$\mathfrak{su}(4)$ の真部分代数で記述されるものとなる．水素原子の束縛状態の対称性は SO(4) であることが知られていることから，その真部分代数とは，$\mathfrak{so}(4)$ となることが予測される．次節では，SO(4) 対称性を導出し，それを利用して式 10 と式 11 の連立を解き，水素原子の束縛状態のエネルギーと縮重度を求める．

2 水素原子の SO(4) 対称性が顕わに出る代数的解法

2.1 方針

Lie 代数 $\mathfrak{su}(4)$ は Lie 群 SU(4) を生成する．偏微分方程式を解くための強力な手法として変数分離があるが，表現論の言葉を使うと，変数分離とは群の既約表現を部分群の既約表現へ分解していくことに相当する．どのような部分群を使うによって，変数分離の仕方が異なる．

本ノートでは $\mathfrak{su}(4)$ を構成する演算子のうち，$L_{12}+L_{34}$ と可換となる演算子のみから $\mathfrak{so}(4)$ を構成する，という方針をとる．さらに $L_{12}+L_{34}=0$ を課す．これにより，式 11 の拘束条件を満たす状態からなる空間を既約分解することができる．

式 10 に式 11 の拘束条件を課すことで，固有値（エネルギー）を同じくする固有状態たちがなす空間 SO(4) の一つの既約表現に属すると考えることができる．即ち，エネルギーが異なる空間を SO(4) の Casimir 演算子で分類することが出来る．計算によれば Casimir 演算子は $\mathcal{N}$ の二次多項式となるが，代わりに $\mathcal{H}$ あるいは $\mathcal{N}$ を Casimir 演算子と考えても良い．[*3]

最後に可換な演算子 $\frac{1}{2}(N_1+N_2-N_3-N_4)$，$\frac{1}{2}(L_{12}-L_{34})$ から生成される，可換部分群 $\mathrm{SO}(2)\times\mathrm{SO}(2)$ の既約表現に分解できる．これは N_1+N_2，$L_{12}-L_{34}$ の同時固有状態で分類することに相当する．

本手法は結果的に互いに可換で独立な $\mathcal{H}$，$\frac{N_1+N_2-N_3-N_4}{2}$，$\frac{1}{2}(N_1+N_2-N_3-N_4)$，$\frac{1}{2}(L_{12}-L_{34})$ を同時対角化する手法となる．但し $\mathcal{H}$ は SO(4) の Casimir 演算子，$\frac{1}{2}(N_1+N_2-N_3-N_4)$，$\frac{1}{2}(L_{12}-L_{34})$ は $\mathrm{SO}(2)\times\mathrm{SO}(2)$ の Casimir 演算子となっている．

[*3] SO(4) は階数 2 の Lie 群なので独立な Casimir 演算子は一般には 2 つあるが，今回の問題に関しては縮退して 1 つになる．

2.2 SO(4) 対称性の導出

わかりやすさのために行列代数との対応関係を用いると，

$$L_{12} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} & 0 & 0 \\ \mathrm{i} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},\ L_{34} \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mathrm{i} \\ 0 & 0 & \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \tag{24}$$

という関係にある．

ここで，A, B を 2×2 行列としたとき，4×4 行列 $A \otimes B$ を

$$(A \otimes B)_{2(k-1)+i,2(l-1)+j} = A_{ij} B_{kl} \tag{25}$$

のように定義する．この行列 $A \otimes B$ を A と B のクロネッカー積と呼ぶ．

また，パウリ行列を

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix},\ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{26}$$

で定義し，$\mathbb{I}$ を 2×2 の単位行列とする．

これらの記号を用いると，

$$L_{12} + L_{34} \leftrightarrow \sigma_y \otimes \mathbb{I} \tag{27}$$

となることがわかる．

ここで，

$$\boldsymbol{L} = \left(\mathbb{I} \otimes \tfrac{\sigma_x}{2},\ \mathbb{I} \otimes \tfrac{\sigma_y}{2},\ \mathbb{I} \otimes \tfrac{\sigma_z}{2}\right),\ \boldsymbol{M} = \left(\sigma_y \otimes \tfrac{\sigma_x}{2},\ \sigma_y \otimes \tfrac{\sigma_y}{2},\ \sigma_y \otimes \tfrac{\sigma_z}{2}\right), \tag{28}$$

とすると，$\boldsymbol{L}, \boldsymbol{M}$ の各成分は $\sigma_y \otimes \mathbb{I}$ と可換であり，

$$[L_i, L_j] = \mathrm{i}\epsilon_{ijk} L_k,\ [L_i, M_j] = \mathrm{i}\epsilon_{ijk} M_k,\ [M_i, M_j] = \mathrm{i}\epsilon_{ijk} L_k, \tag{29}$$

が成立することがわかる．即ち，$\mathrm{i}L_1, \mathrm{i}L_2, \mathrm{i}L_3, \mathrm{i}M_1, \mathrm{i}M_2, \mathrm{i}M_3$ はリー代数 $\mathfrak{so}(4)$ をなす．

行列表示をボソン表示に戻して計算すると，

$$L^2 + M^2 = \frac{\mathcal{N}}{2}\left(\frac{\mathcal{N}}{2} + 2\right) \tag{30}$$

$$\boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{M} = \boldsymbol{M} \cdot \boldsymbol{L} = 0 \tag{31}$$

が導かれる．但し，

$$L_{12} + L_{34} = 0 \tag{32}$$

を途中で使う．

次に

$$\boldsymbol{A} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{L} + \boldsymbol{M}),\ \boldsymbol{B} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{L} - \boldsymbol{M}) \tag{33}$$

とると，

$$[A_i, A_j] = \mathrm{i}\epsilon_{ijk}A_k,\ [B_i, B_j] = \mathrm{i}\epsilon_{ijk}B_k,\ [A_i, B_j] = 0 \tag{34}$$

が成立することがわかる．即ち，$\mathrm{i}A_1, \mathrm{i}A_2, \mathrm{i}A_3$ の組と $\mathrm{i}B_1, \mathrm{i}B_2, \mathrm{i}B_3$ の組は独立に su(2) となっている．

$$A^2 = B^2 = \frac{1}{4}(L^2 + M^2) = \frac{\mathcal{N}}{4}\left(\frac{\mathcal{N}}{4} + 1\right) \tag{35}$$

となる．

2.2.1 $\mathfrak{so}(4) = \mathfrak{su}(2) \oplus \mathfrak{su}(2)$ の 既約表現

階数が 2 なので Lie 代数 $\mathfrak{so}(4)$ では独立な Casimir 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 $\boldsymbol{A}^2$ と $\boldsymbol{B}^2$ を選べる．したがって，$\mathfrak{so}(4)$ の既約表現を考えたときにその表現空間では $\boldsymbol{A}^2$ や $\boldsymbol{B}^2$ はスカラーとなる．さらに，その表現空間は $\boldsymbol{A}^2$ の既約表現空間と $\boldsymbol{B}^2$ の既約表現空間の直積となる．

$\boldsymbol{A}$ の成分を基底とする Lie 代数 $\mathfrak{su}(2)$ の既約表現空間は，非負の整数または半整数 l_a で指定され，

$$\{|l_a, m_a\rangle_a | m_a = -l_a, -l_a + 1, \cdots, l_a - 1, l_a\}$$

のように表される．ただし，$|l_a, m_a\rangle_a$ は $\boldsymbol{A}^2, A_3$ の同時固有状態であり，

$$\boldsymbol{A}^2 |l_a, m_a\rangle_a = l_a(l_a + 1)|l_a, m_a\rangle_a \tag{36}$$

$$A_3 |l_a, m_a\rangle_a = m_a |l_a, m_a\rangle_a \tag{37}$$

である．

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

$$\{|l_b, m_b\rangle_b | m_b = -l_b, -l_b + 1, \cdots, l_b - 1, l_b\}$$

のように表される．同様に $|l_b, m_b\rangle_b$ は $\boldsymbol{B}^2, B_3$ の同時固有状態であり，

$$\boldsymbol{B}^2 |l_b, m_b\rangle_b = l_b(l_b + 1)|l_b, m_b\rangle_b \tag{38}$$

$$B_3 |l_b, m_b\rangle_b = m_b |l_b, m_b\rangle_b \tag{39}$$

である．

したがって，l_a, l_b を指定したときに，A^2, A_3 の同時固有状態と B^2, B_3 の同時固有状態のテンソル積状態からなる部分 Hilbert 空間

$$\{|l_a, m_a\rangle_a \otimes |l_b, m_b\rangle_b | m_a = -l_a, -l_a + 1, \cdots, l_a - 1, l_a, m_b = -l_b, -l_b + 1, \cdots, l_b - 1, l_b\} \tag{40}$$

は $\mathfrak{so}(4)$ の既約部分空間となる．この既約部分空間の次元は $(2l_a + 1)(2l_b + 1)$ である．

A_3, B_3 の同時対角化は

$$L_3 = \frac{1}{2}\left(N_1 + N_2 - N_3 - N_4\right),\ M_3 = \frac{L_{12} - L_{34}}{2} = \frac{1}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{41}$$

を同時対角化することに相当することに対応する．

2.3　式 10 と式 11 の連立式の解と水素原子の束縛状態のエネルギー＆縮重度

$\mathcal{H} = 2\mathcal{N} + 4$ がスカラーとなることと $A^2 = B^2$ がスカラーとなることと同値である．即ち，エネルギーが定まっているときには $\mathcal{N}$ をスカラーとなり，$\mathfrak{so}(4)$ の Casimir 演算子として働くことになる．あるエネルギーをとる状態からなる部分 Hilbert 空間を考え，$\mathcal{N} = n$ となっているとする．このとき，$l_a = l_b = \frac{n}{4}$ である必要があるが，l_a は非負の整数あるいは半整数である必要があることから，n は非負偶数である必要がある．これにより既約表現の形が制限されたことになる．この既約表現に対応する既約部分空間は，A^2, A_3 の同時固有状態と B^2, B_3 の同時固有状態のテンソル積状態からなる部分 Hilbert 空間

$$\left\{ \left| \frac{n}{4}, m_a \right\rangle_a \otimes \left| \frac{n}{4}, m_b \right\rangle_b \middle| m_a = -\frac{n}{4}, -\frac{n}{4}+1, \cdots, \frac{n}{4}-1, \frac{n}{4}, m_b = -\frac{n}{4}, -\frac{n}{4}+1, \cdots, \frac{n}{4}-1, \frac{n}{4} \right\} \tag{42}$$

となる．この部分空間の次元は $\left(\frac{n}{2}+1\right)^2$ であり，対応するエネルギーは

$$\mathcal{H} = 2\mathcal{N} + 4 \tag{43}$$

より

$$\epsilon_n = 2n + 4 \tag{44}$$

である．ここで，

$$n' = \frac{n}{2} + 1 \tag{45}$$

とすると，n' は正整数である．このとき，

$$\epsilon_n = 4n' \tag{46}$$

であり，水素原子のエネルギーは，

$$4n' = \epsilon_n = \sqrt{\frac{8m_e}{-\hbar^2 E_{n'}}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \tag{47}$$

より，

$$E_{n'} = -\frac{1}{2n'^2} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \tag{48}$$

となる．縮重度は

$$n'^2 \tag{49}$$

である．