水素原子の量子力学
—Runge-Lenz(-Pauli) ベクトルを用いた代数的解法—

2011 年 2 月作成

国広悌二著「量子力学」(東京図書) への補遺として掲載 (2018 年 12 月 6 日)

1 古典力学

1.1 ハミルトニアン

逆自乗力を受けている粒子の運動を考える. ハミルトニアンは,

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{\kappa}{r} \tag{1.1}$$

である. 太陽系の惑星の場合, $\kappa = GM_1 m_2$. $m = M_1 m_2/(M_1 + m_2)$ は換算質量. 水素原子内の電子の運動の場合は, $\kappa = e^2/4\pi\epsilon_0$. m は陽子と電子の換算質量になる.

このときのニュートンの運動方程式は

$$\dot{\boldsymbol{p}} = -\kappa\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}. \tag{1.2}$$

力が中心力なので, 軌道角運動量 $\boldsymbol{L}$ は保存する：

$$\frac{d\boldsymbol{L}}{dt} = \{\boldsymbol{L},\, H\} = 0. \tag{1.3}$$

ここに, $\{A,\, B\}$ は Poisson 括弧.

逆自乗力の元での運動では, 近日点移動がない. それは, 次で定義される **Runge-Lenz** ベクトルの保存則の反映である：

$$\boldsymbol{B} \;\equiv\; \frac{1}{m}\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p} \,+\, \kappa\frac{\boldsymbol{r}}{r}. \tag{1.4}$$

実際,

$$\begin{aligned}
\frac{d\boldsymbol{B}}{dt} &= \frac{1}{m}\left(\dot{\boldsymbol{L}}\times\boldsymbol{p} + \boldsymbol{L}\times\dot{\boldsymbol{p}}\right) + \kappa\frac{d}{dt}\frac{\boldsymbol{r}}{r}, \\
&= \frac{1}{m}\boldsymbol{L}\times\dot{\boldsymbol{p}} + \kappa\frac{\dot{\boldsymbol{r}}r - \boldsymbol{r}\dot{r}}{r^2}, \\
&= \frac{1}{m}\Big\{\boldsymbol{L}\times(-\kappa\frac{\boldsymbol{r}}{r^3}) + \frac{\kappa}{r^2}\left(\boldsymbol{p}r - \boldsymbol{r}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{r}\right)\Big\}.
\end{aligned} \tag{1.5}$$

第 2 項の最後の変形において, $r^2 = \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}$ を微分して得られる恒等式 $r\dot{r} = \dot{\boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{r}$ を用いた.($\boldsymbol{p} = m\dot{\boldsymbol{r}}$ に注意.)

ところが,

$$\begin{aligned} \text{Eq.(1.5) の第 1 項の } i \text{ 成分} &= -\frac{\kappa}{r^3}\Big[(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\times\boldsymbol{r}\Big]_i, \\ &= -\frac{\kappa}{r^3}\epsilon_{ijk}\epsilon_{jln}r_l p_n r_k, \\ &= \frac{\kappa}{r^3}(\delta_{il}\delta_{kn} - \delta_{in}\delta_{kl})r_l p_n r_k, \\ &= \frac{\kappa}{r^3}(r_i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} - \boldsymbol{p}_i r^2). \end{aligned}$$

すなわち,

$$\text{Eq.(1.5) の第 1 項} = -\frac{\kappa}{r^2}\left(\boldsymbol{p}r - \boldsymbol{r}\frac{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}{r}\right).$$

これは, 第 2 項の符号を変えたものである．よって,

$$\frac{d\boldsymbol{B}}{dt} = 0. \tag{1.6}$$

1.2 $\boldsymbol{B}$ の物理的意味

$\boldsymbol{B}$ は定ベクトルなので, どの位置で計算しても同じ値である．結合状態の粒子は楕円軌道を描く. 粒子が丁度楕円軌道の長軸の位置に来たとき, $\boldsymbol{r}\perp\boldsymbol{p}$ であるので, $\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p} = -\boldsymbol{r}p^2$. すなわち, 長軸ベクトルに平行である．したがって, $\boldsymbol{B}$ は力の中心を通る長軸に平行なベクトルである．すなわち, 長軸ベクトルの永年変化はない.

2 量子論

中心力内の質量水素原子内の電子に対するハミルトニアンは

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\kappa}{\hat{r}} \tag{2.1}$$

である．ただし,$\kappa = e^2/4\pi\epsilon_0$. m は陽子と電子の換算質量.

2.1 準備

ポテンシャルが回転対称であるから, 角運動量 $\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}}\times\hat{\boldsymbol{p}}$ はハミルトニアンと可換である：

$$[\hat{H},\, \hat{\boldsymbol{L}}] = 0. \tag{2.2}$$

以下の計算の基礎となる交換関係を書き下す：

$$\begin{aligned} [\hat{x}_i,\, \hat{p}_j] &= i\hbar\,\delta_{ij}, && (2.3) \\ [\hat{L}_i,\, \hat{x}_j] &= i\hbar\,\epsilon_{ijk}\hat{x}_k, && (2.4) \\ [\hat{L}_i,\, \hat{p}_j] &= i\hbar\,\epsilon_{ijk}\hat{p}_k, && (2.5) \\ [\hat{L}_i,\, \hat{L}_j] &= i\hbar\,\epsilon_{ijk}\hat{L}_k, && (2.6) \\ [\hat{p}_i,\, \frac{1}{\hat{r}}] &= i\hbar\,\frac{\hat{x}_i}{\hat{r}^3}, && (2.7) \\ [\hat{L}_i,\, f(\hat{r})] &= 0. && (2.8) \end{aligned}$$

ここで, $f(\hat{r})$ は動径の長さ $\hat{r}$ だけに依存する任意の関数である.

量子力学的な **Rung-Lenz** ベクトル [1] は,

$$\hat{\boldsymbol{B}} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{p}} - \hat{\boldsymbol{p}}\times\hat{\boldsymbol{L}}\right) + \kappa\frac{\hat{\boldsymbol{r}}}{\hat{r}}, \tag{2.9}$$

$$\equiv \left(\hat{\boldsymbol{C}} + \hat{\boldsymbol{C}}^\dagger\right) + \kappa\frac{\hat{\boldsymbol{r}}}{\hat{r}}. \tag{2.10}$$

ここに,

$$\hat{\boldsymbol{C}} \equiv \frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{p}}, \quad \hat{\boldsymbol{C}}^\dagger = -\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}\times\hat{\boldsymbol{L}}. \tag{2.11}$$

2.2 $\boldsymbol{B}$ が保存量であること

以下では, 演算子を表す^の記号を省略する. 以下に、H と $\boldsymbol{B}$ が可換であり、$\boldsymbol{B}$ が保存量であることを示す。

Eq.(2.8) を用いると,

$$\begin{aligned}
[\frac{1}{r}, B_i] &= [\frac{1}{r}, C_i + C_i^\dagger + \frac{\kappa}{r}x_i], \\
&= [\frac{1}{r}, C_i] + [\frac{1}{r}, C_i^\dagger], \\
&= [\frac{1}{r}, C_i] - [\frac{1}{r}, C_i]^\dagger.
\end{aligned}$$

ところが,

$$\begin{aligned}
[\frac{1}{r}, C_i] &= \frac{1}{2m}\epsilon_{ijk}[\frac{1}{r}, L_j p_k], \\
&= \frac{1}{2m}\epsilon_{ijk}\left(L_j[\frac{1}{r}, p_k] + [\frac{1}{r}, L_j]p_k\right), \\
&= \frac{1}{2m}\epsilon_{ijk}L_j[\frac{1}{r}, p_k], \\
&= \frac{1}{2m}\epsilon_{ijk}L_j(-1)i\hbar\frac{x_k}{r^3}, \\
&= -\frac{i\hbar}{2mr^3}\epsilon_{ijk}L_j x_k.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

よって,

$$\begin{aligned}
[\frac{1}{r}, B_i] &= -\frac{i\hbar}{2mr^3}\epsilon_{ijk}L_j x_k + \frac{i\hbar}{2mr^3}\epsilon_{ijk}x_k L_j, \\
&= -\frac{i\hbar}{2mr^3}\epsilon_{ijk}[L_j, x_k], \\
&= -\frac{i\hbar}{2mr^3}\epsilon_{ijk}i\hbar\epsilon_{jkl}x_l, \\
&= \frac{\hbar^2}{2mr^3}2\delta_{il}x_l, \\
&= \frac{\hbar^2}{mr^3}x_i.
\end{aligned} \tag{2.13}$$

[1] 量子力学への応用を扱った Pauli の名前を入れて, **Runge-Lenz-Pauli** ベクトル, と呼ぶこともある.

を得る．一方,

$$
\begin{aligned}
[p^2,\, B_i] &= [p^2,\, C_i + C_i^\dagger + \kappa\frac{x_i}{r}], \\
&= \kappa[p^2,\, \frac{x_i}{r}]. \qquad (2.14)
\end{aligned}
$$

ここで, p^2 と $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}$ が可換であることを用いた．なぜなら, $\boldsymbol{p}^2$ と $\boldsymbol{p}$ は可換であり, さらに, $\boldsymbol{p}^2$ は回転に対してスカラーであるから $\boldsymbol{L}$ とも可換である．

さらに,

$$
\begin{aligned}
[p^2,\, \frac{x_i}{r}] &= [-\hbar^2\left(r\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right) + \frac{\boldsymbol{L}^2}{r^2},\, \frac{x_i}{r}], \\
&= \frac{1}{r^2}[\boldsymbol{L}^2,\, \frac{x_i}{r}], \\
&= \frac{2}{r^2}\hbar^2\frac{x_i}{r}. \qquad (2.15)
\end{aligned}
$$

ここで, $\frac{x_i}{r}$ が動径と独立な 1 階のテンソルであり（$Y_{1m}(\theta,\phi)$ の 1 次結合で書ける), したがって,

$$
\boldsymbol{L}^2\,\frac{x_i}{r} = \hbar^2 1(1+1)\frac{x_i}{r}, \qquad (2.16)
$$

となることを用いた．

これらを用いると, B_i がハミルトニアンと可換であることが分かる．実際,

$$
\begin{aligned}
[H,\, B_i] &= \frac{1}{2m}[\boldsymbol{p}^2,\, B_i] \,-\, \kappa[\frac{1}{r},\, B_i], \\
&= \frac{\kappa}{2m}\frac{2}{r^2}\hbar^2\frac{x_i}{r} \,-\, \kappa\frac{\hbar^2 x_i}{mr^3}, \\
&= 0. \qquad (2.17)
\end{aligned}
$$

2.3 $\boldsymbol{B}^2$ の計算

後に必要になるので、$\boldsymbol{B}^2$ を計算しておく．まず, $\boldsymbol{B}$ を書き換える．

$$
\begin{aligned}
(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L})_i &= \epsilon_{ijk}p_jL_k, \\
&= \epsilon_{ijk}\{[p_j,\, L_k] + L_kp_j\}, \\
&= \epsilon_{ijk}\{-i\hbar\epsilon_{kjn}p_n + L_kp_j\}, \\
&= 2i\hbar p_i - (\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i. \qquad (2.18)
\end{aligned}
$$

ここで、$\epsilon_{ijk}\,\epsilon_{kjn} = -\epsilon_{kji}\,\epsilon_{kjn} = 2\delta_{in}$ を用いた。よって、

$$
\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L} = 2\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p} - 2i\hbar\boldsymbol{p}. \qquad (2.19)
$$

ゆえに、

$$
\boldsymbol{B} = \frac{1}{m}\left(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p} - i\hbar\boldsymbol{p}\right) + \frac{\kappa}{r}\boldsymbol{r} \equiv \boldsymbol{D} + \frac{\kappa}{r}\boldsymbol{r}. \qquad (2.20)
$$

これを２乗して、

$$\begin{aligned}\boldsymbol{B}^2 &= \frac{1}{m^2}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\cdot(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) - \frac{i\hbar}{m^2}\left[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\right] + \frac{\kappa}{m}\left[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r}+\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\right] \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{m^2}\boldsymbol{p}^2 - i\hbar\frac{\kappa}{m}\left[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r}+\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}\right]+\kappa^2. \qquad (2.21)\end{aligned}$$

以下、各項を順に計算していく。

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\cdot(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) &= \epsilon_{ijk}\epsilon_{iln}L_jp_kL_lp_n, \\ &= (\delta_{jl}\delta_{kn}-\delta_{jn}\delta_{kl})L_jp_kL_lp_n, \\ &= L_jp_kL_jp_k - L_j\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{L}p_j, \\ &= L_jp_kL_jp_k \quad (\because\ \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{L}=0.) \\ &= L_j\{[p_k,\,L_j]+L_jp_k\}p_k \\ &= L_j\{-[L_j,\,p_k]+L_jp_k\}p_k \\ &= L_j\{-i\hbar\epsilon_{jkl}p_l+L_jp_k\}p_k \\ &= \boldsymbol{L}^2\boldsymbol{p}^2. \qquad (2.22)\end{aligned}$$

ここで、p_k が１階のテンソル成分であることを用いた。

$$(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{p} = \epsilon_{ijk}L_jp_kp_i = L_j(\epsilon_{ijk}p_kp_i) = 0. \qquad (2.23)$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) &= \epsilon_{ijk}p_iL_jp_k \\ &= \epsilon_{ijk}\{[p_i,\,L_j]+L_jp_i\}p_k \\ &= \epsilon_{ijk}\{-[L_j,\,p_i]+L_jp_i\}p_k \\ &= \epsilon_{ijk}\{-i\hbar\epsilon_{jil}p_l+L_jp_i\}p_k \\ &= -i\hbar\epsilon_{ijk}\epsilon_{jil}p_lp_k \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijl}p_lp_k \\ &= i\hbar 2\delta_{kl}p_lp_k \\ &= 2i\hbar\boldsymbol{p}^2. \qquad (2.24)\end{aligned}$$

ここで、$\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijl}=2\delta_{kl}$ を用いた。

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r} &= \epsilon_{ijk}L_jp_kx_i\frac{1}{r} \\ &= \epsilon_{ijk}L_j\{[p_k,\,x_i]+x_ip_k\}\frac{1}{r} \\ &= \epsilon_{ijk}L_j\{-i\hbar\delta_{ki}+x_ip_k\}\frac{1}{r} \\ &= \epsilon_{ijk}L_jx_ip_k\frac{1}{r} \\ &= -\epsilon_{jik}L_jx_ip_k\frac{1}{r} \\ &= -\boldsymbol{L}^2\frac{1}{r}. \qquad (2.25)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) &= \frac{1}{r}x_i\epsilon_{ijk}L_jp_k \\
&= \frac{1}{r}x_i\epsilon_{ijk}\{[L_j,\, p_k]+p_kL_j\} \\
&= \frac{1}{r}x_i\epsilon_{ijk}\{i\hbar\epsilon_{jkl}p_l+p_kL_j\} \\
&= i\hbar\frac{1}{r}x_i\epsilon_{ijk}\epsilon_{ljk}p_l-\frac{1}{r}\epsilon_{jik}p_kL_j \\
&= i\hbar\frac{1}{r}x_i\epsilon_{ijk}\epsilon_{ljk}p_l-\frac{1}{r}\epsilon_{jik}x_ip_kL_j \\
&= 2i\hbar\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}-\frac{1}{r}\boldsymbol{L}^2, \qquad (2.26)\\
&= 2i\hbar\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}-\boldsymbol{L}^2\frac{1}{r}. \qquad (2.27)
\end{aligned}
$$

ここで、r がスカラーであることから

$$
[\boldsymbol{L}^2,\,\frac{1}{r}]=0,
$$

となることを用いた。

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r} &= p_ix_i\frac{1}{r} \\
&= \{[p_i,\,x_i]+x_ip_i\}\frac{1}{r} \\
&= \{-i\hbar\delta_{ii}+\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}\}\frac{1}{r} \\
&= -3i\hbar\frac{1}{r}+\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}\frac{1}{r}.
\end{aligned}
$$

ここで、$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}=-i\hbar r\frac{\partial}{\partial r}$ より第 2 項は

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}\frac{1}{r} &= -i\hbar r\frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r} \\
&= -i\hbar r\left(-\frac{1}{r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \\
&= i\hbar\frac{1}{r}-i\hbar\frac{\partial}{\partial r} \\
&= i\hbar\frac{1}{r}+\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}. \qquad (2.28)
\end{aligned}
$$

よって、

$$
\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\frac{1}{r}=\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}-2i\hbar\frac{1}{r}. \qquad (2.29)
$$

以上まとめて少し整理すると、

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{B}^2 &= \frac{1}{m}\boldsymbol{L}^2\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{m}-\frac{2\kappa}{r}\right)+\frac{\hbar^2}{m^2}\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{m}-\frac{2\kappa}{r}\right)+\kappa^2 \\
&= \frac{2}{m}(\boldsymbol{L}^2+\hbar^2)H+\kappa^2 \qquad (2.30)\\
&= \frac{2E}{m}(\boldsymbol{L}^2+\hbar^2)+\kappa^2. \qquad (2.31)
\end{aligned}
$$

最後の等式ではハミルトニアンをその固有値 E に置き換えた。

2.4 $\boldsymbol{L},\,\boldsymbol{B}$ の作る代数関係

次に,6 個の演算子 $\{\boldsymbol{L},\,\boldsymbol{B}\}$ が作る代数を求める. まず, B_i が 1 階のテンソルであることより,

$$[L_i,\,B_j]\;=\;i\hbar\epsilon_{ijk}B_k. \tag{2.32}$$

問題は $[B_i,\,B_j]$ の計算である.
(2.20) を用いると,

$$\begin{aligned}
[B_i,\,B_j] \quad &= [B_i,\,D_j+\kappa\frac{x_j}{r}],\\
&= [B_i,\,D_j]+[B_i,\,\kappa\frac{x_j}{r}],\\
&= [D_i,\,D_j]+[\kappa\frac{x_i}{r},D_j]+[B_i,\,\kappa\frac{x_j}{r}],\\
&= [D_i,\,D_j]+[\kappa\frac{x_i}{r},B_j]+[B_i,\,\kappa\frac{x_j}{r}].
\end{aligned} \tag{2.33}$$

ここで、$[\kappa\frac{x_i}{r},D_j]=[\kappa\frac{x_i}{r},B_j]$ を用いた。

$$[D_i,\,D_j]=\frac{1}{m^2}\Big\{[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,\,(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_j]-i\hbar\left([(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,p_j]+[p_i,\,(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_j]\right)-\hbar^2[p_i,\,p_j]\Big\} \tag{2.34}$$

まず、$[p_i,\,p_j]=0$ に注意する。次に、第 2 項が 0 であることを示す。

$$\begin{aligned}
A_{ij} \quad &\equiv [(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,p_j]\\
&= \epsilon_{ilk}[L_lp_k,\,p_j].
\end{aligned} \tag{2.35}$$

このとき、

$$[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,p_j]+[p_i,\,(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_j]=A_{ij}-A_{ji}. \tag{2.36}$$

すなわち、ij の入れ替えに対して反対称である。
ところが、$[L_l,\,p_i]=i\hbar\epsilon_{lik}p_k$ だから

$$\begin{aligned}
A_{ij} \quad &= \frac{-1}{i\hbar}[L_l\,[L_l,\,p_i],\,p_j]\\
&= \frac{-1}{i\hbar}\left(L_l[[L_l,\,p_i],\,p_j]+[L_l,\,p_j][L_l,\,p_i]\right)\\
&= \frac{-1}{i\hbar}[L_l,\,p_j][L_l,\,p_i].
\end{aligned} \tag{2.37}$$

ここで、$[L_l,\,p_i]=i\hbar\epsilon_{lin}p_n$ より $[[L_l,\,p_i],\,p_j]=0$ となることを用いた。(2.37) は A_{ij} が添え字 ij に対して対称であることを示している： $A_{ij}=A_{ji}$. よって、

$$[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,p_j]+[p_i,\,(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_j]=A_{ij}-A_{ji}=A_{ij}-A_{ij}=0. \tag{2.38}$$

(2.34) の残りの項を計算していく。簡単だが面倒な計算で、

$$\begin{aligned}
[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,\,(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_j] \quad &= \epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn}[L_kp_l,\,L_mp_n]\\
&= \epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn}\{L_k[p_l,\,L_m]p_n+L_m[L_k,\,p_n]p_l\}\\
&= i\hbar\{\epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn}\epsilon_{lmq}L_kp_qp_n+\epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn}\epsilon_{knq}L_mp_qp_l\}
\end{aligned} \tag{2.39}$$

ここで、

$$\begin{aligned} 第1項 \quad &= \epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn}\epsilon_{lmq}L_k p_q p_n \\ &= \epsilon_{ikl}(\delta_{jl}\delta_{nq} - \delta_{jq}\delta_{nl})L_k p_q p_n \\ &= \epsilon_{ikj}L_k \boldsymbol{p}^2 - \epsilon_{ikl}L_k p_j p_l. \end{aligned} \tag{2.40}$$

$$\begin{aligned} 第2項 \quad &= \epsilon_{ikl}\epsilon_{jmn}\epsilon_{knq}L_m p_q p_l \\ &= \epsilon_{ikl}(\delta_{jq}\delta_{mk} - \delta_{jk}\delta_{mq})L_m p_q p_l \\ &= \epsilon_{ikl}L_k p_j p_l - \epsilon_{ijl}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p}p_l \\ &= \epsilon_{ikl}L_k p_j p_l. \end{aligned} \tag{2.41}$$

ここで、$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p} = 0$ を用いた。よって、

$$[D_i,\, D_j] = \frac{1}{m^2}[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,\, (\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_j] = -\frac{i\hbar}{m^2}\epsilon_{ijk}L_k\boldsymbol{p}^2. \tag{2.42}$$

(2.33) の残りの項は係数 κ を別にして、

$$[B_i, \frac{1}{r}x_j] - (i \leftrightarrow j) \qquad = \left(\frac{1}{r}[B_i, x_j] + [B_i,\, \frac{1}{r}]x_j\right) - (i \leftrightarrow j). \tag{2.43}$$

第 2 項は (2.13) より $i\,j$ に関して対称であるので全体には寄与しない。

$$\begin{aligned} [B_i, x_j] \qquad &= [\frac{1}{m}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i - \frac{i\hbar}{m}p_i + \frac{\kappa}{r}x_i, x_j] \\ &= \frac{1}{m}[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i - i\hbar p_i,\, x_j] \\ &= \frac{1}{m}[(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,\, x_j] - \frac{\hbar^2}{m}\delta_{ij} \end{aligned} \tag{2.44}$$

さらに、

$$\begin{aligned} [(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})_i,\, x_j] \qquad &= \epsilon_{ilk}[L_l\, p_k,\, x_j] \\ &= \epsilon_{ilk}\{L_l[p_k,\, x_j] + [L_l,\, x_j]p_k\} \\ &= \epsilon_{ilk}\{L_l(-i\hbar)\delta_{kj} + i\hbar\epsilon_{ljn}x_n p_k\} \\ &= i\hbar\epsilon_{ijl}L_l + i\hbar(x_i p_j - \delta_{ij}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}). \end{aligned} \tag{2.45}$$

よって、

$$[B_i, \frac{\kappa}{r}x_j] - (i \leftrightarrow j) = \frac{2\kappa}{m}\frac{i\hbar}{r}\epsilon_{ijl}L_l. \tag{2.46}$$

ここで、L_l と $1/r$ は可換であることを注意しておく。
以上まとめて、

$$\begin{aligned} [B_i,\, B_j] \qquad &= -\frac{i\hbar}{m^2}\epsilon_{ijk}L_k\boldsymbol{p}^2 + \frac{\kappa}{m}2i\hbar\epsilon_{ijk}L_k\frac{1}{r} \\ &= -i\hbar\epsilon_{ijk}\frac{2}{m}L_k\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{\kappa}{r}\right) \\ &= -i\hbar\epsilon_{ijk}\frac{2}{m}L_k H. \end{aligned} \tag{2.47}$$

3　水素原子の結合状態のエネルギー固有値と角運動量

結合状態のエネルギー固有状態のみを考えることにして、$H \to E\,(<0)$ の置き換えを行い、

$$\boldsymbol{K} \equiv \sqrt{\frac{m}{2|E|}}\boldsymbol{B}, \tag{3.1}$$

と書くと、(2.47) より、

$$[K_i,\, K_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}K_k, \tag{3.2}$$

を得る。また、$\boldsymbol{K}$ は $\boldsymbol{B}$ と同様 1 階のテンソルであるから、

$$[L_i,\, K_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}K_k, \tag{3.3}$$

が成り立つ。

このとき、6 個の演算子 $\{L_1,\, L_2,\, L_3,\, K_1, K_2,\, K_3\}$ は SO(4) のリー代数を構成している。ただし、$\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{B} = 0$ より、

$$\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{K} = 0, \tag{3.4}$$

に注意する。

次の演算子を導入する。

$$\boldsymbol{I} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{L}+\boldsymbol{K}), \quad \boldsymbol{N} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{K}). \tag{3.5}$$

容易に確かめられるように、$\boldsymbol{I}$ と $\boldsymbol{N}$ は次の SU(2)×SU(2) 代数を構成する：

$$[I_i,\, I_j] = i\hbar\epsilon_{ijik}I_k, \quad [N_i,\, N_j] = i\hbar\epsilon_{ijik}N_k, \quad [I_i,\, N_j] = 0. \tag{3.6}$$

ただし、$\boldsymbol{I}^2$ と $\boldsymbol{N}^2$ の固有値は等しい。実際、(3.4) より、

$$\boldsymbol{I}^2 = \frac{1}{4}(\boldsymbol{L}^2+\boldsymbol{K}^2) = \boldsymbol{N}^2. \tag{3.7}$$

$\boldsymbol{I}, \boldsymbol{N}$ はともに SU(2) 代数を満たすから、$\boldsymbol{I}^2\ \boldsymbol{N}^2$ の固有値は半整数 $I,\, N\ (I,\, N = 0,\, 1/2,\, 1,\, 3/2, ...)$ を用いて、

$$\boldsymbol{I}^2 = \boldsymbol{N}^2 = \frac{1}{4}(\boldsymbol{L}^2+\boldsymbol{K}^2) = I(I+1)\hbar^2 \quad (N = I) \tag{3.8}$$

と表すことができる。

そこで (2.31) を用いると、

$$\begin{aligned} I(I+1)\hbar^2 &= \frac{1}{4}(\boldsymbol{L}^2 + \frac{m}{2|E|}\boldsymbol{B}^2) \\ &= \frac{1}{4}\left(\boldsymbol{L}^2 - \boldsymbol{L}^2 - \hbar^2 + \frac{m\kappa^2}{2|E|}\right) \\ &= \frac{1}{4}\left(-\hbar^2 + \frac{m\kappa^2}{2|E|}\right). \end{aligned} \tag{3.9}$$

ここで、$\boldsymbol{L}^2$ の項が相殺したことに注意しよう。上式を $E\,(<0)$ について解くと、$E = -\frac{m\kappa^2}{2(2I+1)^2\hbar^2}$, となる。$2I+1 = n$ と置くと、n はすべての自然数を動き、

$$E = -\frac{m\kappa^2}{2n^2\hbar^2}, \quad (n = 1,\, 2,\, ,\, ,\, ,) \tag{3.10}$$

となり、よく知られた水素原子のエネルギー固有値の表式が得られる。

軌道角運動量と縮退度　(3.5) より、$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{N}$ であるから、$\boldsymbol{L}^2 = l(l+1)\hbar^2$ と書くと、与えられた n, すなわち $I = N$ に対して l は $|I - N| = 0$ から $I + N = 2I = n - 1$ までの整数を取る:

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ ,\ ,\ ,\ n - 1. \tag{3.11}$$

したがって、エネルギーの縮退度は

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2,$$

となる。これらはシュレーディンガー方程式を解いた答えと一致している。