3.3 回転対称性

ある原点 O に関し、ある軸の周りに対象を回転させる操作である。例えば、z 軸の周りに角度 θ の回転を行う操作を $R_z(\theta)$ とすると、この操作によって座標は次のように変化する。

$$R_z(\theta)\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix} \Longrightarrow \begin{pmatrix}x\cos\theta - y\sin\theta\\ x\sin\theta + y\cos\theta\end{pmatrix} \tag{22}$$

並進操作には運動量が関係したが、回転操作には角運動量が関係する。角運動量の演算子 (ここでは $\hbar$ の単位で表したものとして定義する) は、座標と運動量のベクトル積、$\hbar\ell = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$、で定義される。成分の間の交換関係は次のように与えられる。

$$[\ell_x, \ell_y] = i\ell_z, \quad [\ell_y, \ell_z] = i\ell_x, \quad [\ell_z, \ell_x] = i\ell_y \tag{23}$$

ℓ_x, ℓ_y を用いて新たな演算子、$\ell_\pm = \ell_x \pm i\ell_y$ を定義すれば、これらについて次の交換関係が成り立つ。

$$[\ell_z, \ell_\pm] = \pm\ell_\pm, \quad [\ell_+, \ell_1] = 2\ell_z \tag{24}$$

回転操作の演算子 R_z がどのように表されるかについて知るために、角運動量と座標の演算子との交換関係が次のように与えられることに注意する。

$$\begin{aligned}[\hbar\ell_z, x] &= [xp_y - yp_x, x] = [-yp_x, x] = -y[p_x, x] = i\hbar y\\ [\hbar\ell_z, y] &= [xp_y - yp_x, y] = [xp_y, y] = x[p_y, y] = -i\hbar x\end{aligned}$$

x, y の代りに $x \pm iy$ を用いれば、以下のように交換関係は簡単な形で表される。

$$\begin{aligned}[\ell_z, x+iy] &= iy + i(-ix) = x + iy\\ [\ell_z, x-iy] &= iy - i(-ix) = -(x - iy)\end{aligned} \tag{25}$$

ここで、$\mathrm{e}^{i\theta\ell_z}$ で表される操作について考えてみよう。(18) の公式を利用し、(25) の結果を用いれば、この操作によって座標が次のように変換されることがわかる。

$$\mathrm{e}^{i\theta\ell_z}(x+iy)\mathrm{e}^{-i\theta\ell_z} = (x+iy) + i\theta(x+iy) + \frac{(i\theta)^2}{2!}(x+iy) + \cdots = \mathrm{e}^{i\theta}(x+iy)$$

この実部と虚部が等しいための条件から、座標についての次の変換性が導かれる。

$$\begin{pmatrix}\mathrm{e}^{i\theta\ell_z}x\mathrm{e}^{-i\theta\ell_z}\\ \mathrm{e}^{i\theta\ell_z}y\mathrm{e}^{-i\theta\ell_z}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}x\cos\theta - y\sin\theta\\ x\sin\theta + y\cos\theta\end{pmatrix}$$

つまり、(22) 式と同じ結果が得られたことがわかる。一般的に x, y, z 軸の周りの角度 α, β, γ の回転操作の演算子は次のように表される。

$$R_x(\alpha) = \mathrm{e}^{i\alpha\ell_x}, \quad R_y(\beta) = \mathrm{e}^{i\beta\ell_y}, \quad R_z(\gamma) = \mathrm{e}^{i\gamma\ell_z} \tag{26}$$

ハミルトニアンがある軸の周りの回転に対して対称であるのは、回転操作に対して次のような不変性が成り立つときである。

$$\mathrm{e}^{i\ell_\alpha\theta}H\mathrm{e}^{-i\ell_\alpha\theta} = H$$

任意の回転角について不変であるのは、その軸に関係する角運動量と交換する場合である。

3.3.1 球対称性

球対称性をもつ系のハミルトニアンは、角運動量のすべての成分と交換する。つまり、どの軸の周りの任意の回転操作に対し、次のようにハミルトニアンは不変である。

$$\mathrm{e}^{i\theta_\mu \ell_\mu} H \mathrm{e}^{-i\theta_\mu \ell_\mu} = H, \quad (\mu = x, y, z)$$

運動エネルギーは、球対称の形をしているので、ポテンシャルエネルギーがある原点からの距離だけに依存するような関数 $V(r)$ で与えられるようなハミルトニアンで記述される系は球対称性をもつといえる。

Casimir 演算子

球対称の系のハミルトニアンは 3 個の角運動量演算子のそれぞれと交換し、また (23) に示されているように、3 個の角運動量演算子の間の交換関係は、ℓ_x, ℓ_y, ℓ_z、つまり角運動量の成分の線形結合として表すことができる。このように系の対称性に関係する演算子の間の交換関係が、それらの演算子だけを用いて表されているとき、これらの演算子は代数的に閉じているといわれる。代数的に閉じた演算子については、それらすべてと交換するするような演算子を新たに定義できることが知られている。その演算子は Casimir 演算子と呼ばれ、2 次形式の形で表されることもわかっている。複数の Casimir 演算子が存在する場合もあるが、いまの球対称の場合には 1 個だけ存在し、各角運動量成分の絶対値の 2 乗の和、つまり、$\ell^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2$ によって与えられる。ハミルトニアンが球対称の場合には、H は ℓ^2 とも交換する、つまり

$$[H, \ell^2] = 0$$

が成り立つことがわかる。この、ℓ^2 は次のように表すこともでき、

$$\ell^2 = \frac{1}{2}(\ell_+\ell_- + \ell_-\ell_+) + \ell_z^2$$

交換関係を用いて、$[\ell^2, \ell_\mu] = 0$, $(\mu = x, y, z)$ が成り立つことを容易に確かめることができる。

固有値、固有関数

これまでの説明からもわかるように、球対称性をもつ系については、状態を ℓ^2, ℓ_z (よく z 成分が用いられる) の固有値にしたがって分類するのが便利である。

記号	s	p	d	f	$\cdots$
ℓ	0	1	2	3	$\cdots$

表 1: 角運動量の固有状態を表す記号

参考: 球対称系のハミルトニアンについて

ハミルトニアンが全ての角運動量成分と交換することは、ハミルトニアンに角運動量の演算子が含まれているとすれば、それは ℓ^2 の形として含まれていると考えられる。実際にこのことを以下に示そう。

まず、ℓ^2 は座標と運動量演算子を用いて次のように表される。

$$
\begin{aligned}
\ell_x^2+\ell_y^2+\ell_z^2 &= (yp_z-zp_y)^2+(zp_x-xp_z)^2+(xp_y-yp_x)^2 \\
&= (y^2+z^2)p_x^2+(z^2+x^2)p_y^2+(x^2+y^2)p_z^2 \\
&\quad -(p_zzyp_y+p_xxzp_z+p_yyxp_x+zp_zp_yy+xp_xp_zz+yp_yp_xx) \\
&= r^2(p_x^2+p_y^2+p_z^2)-x^2p_x^2-y^2p_y^2-z^2p_z^2 \\
&\quad -2(xp_xyp_y+yp_yzp_z+zp_zxp_x)+2i\hbar(xp_x+yp_y+zp_z) \\
&= r^2(p_x^2+p_y^2+p_z^2)-(xp_x+yp_y+zp_z)^2+2i\hbar(xp_x+yp_y+zp_z) \\
&\quad +(xp_x)^2+(yp_y)^2+(zp_z)^2-x^2p_x^2-y^2p_y^2-z^2p_z^2
\end{aligned}
$$

上の最後の行について、交換関係から次の関係が成り立つ。

$$x^2p_x^2-(xp_x)^2=x[x,p_x]p_x=i\hbar xp_x$$

以上の結果から、ℓ^2 は次のように表すことができる。

$$
\begin{aligned}
\ell^2 &= r^2(p_x^2+p_y^2+p_z^2)-(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2+i\hbar(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}) \qquad (27) \\
\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} &= xp_x+yp_y+zp_z
\end{aligned}
$$

つまり、運動エネルギーに関係する運動量演算子の大きさの 2 乗を次のように表せることがわかる。

$$p_x^2+p_y^2+p_z^2=\frac{1}{r^2}\left[\ell^2+(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2-i\hbar(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})\right] \qquad (28)$$

極座標を用いると、この式に現れる演算子 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$ は、次のように表される。

$$\frac{\partial}{\partial r}=\frac{\partial x}{\partial r}\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial y}{\partial r}\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial z}{\partial r}\frac{\partial}{\partial z}=\frac{i}{\hbar}\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}}{r},\quad \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}=-i\hbar r\frac{\partial}{\partial r}$$

これを用いて (27) の最後の 2 項を次のように表すことができる。

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot r\frac{\partial}{\partial r}\right)=\frac{1}{r^2}\left(r\frac{\partial}{\partial r}+r\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r}\right) \\
&= -\frac{1}{\hbar^2r^2}[-i\hbar\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}+(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})^2]
\end{aligned}
$$

この結果を (28) に代入すれば極座標による運動エネルギーについての次の結果が得られる。

$$\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)=-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\ell^2}{2mr^2}$$

演算子 $\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$ がどの角運動量成分とも交換することを、次のように示すことができる。

$$
\begin{aligned}
[\ell_x,\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}] &= [\ell_x,\mathbf{r}]\cdot\mathbf{p}+\mathbf{r}\cdot[\ell_x,\mathbf{p}] \\
&= i\hbar(zp_y-yp_z)+i\hbar(yp_z-zp_y)=0
\end{aligned}
$$

3.3.2 回転操作の行列表示

- 角運動量の固有値

球対称性をもつ系の問題を解く場合、状態、または波動関数を角運動量の固有状態を用い、あらかじめ分類しておくと便利である。角運動量の固有状態は、たとえば、ℓ^2 と ℓ_z についての次の式を満たす状態として定義される。

$$\ell^2 |\lambda m\rangle = \lambda |\lambda m\rangle, \quad \ell_z |\lambda m\rangle = m |\lambda m\rangle$$

角運動量の z 成分に対する固有値方程式は、空間座標の関数に作用する演算子として次のように表すことができる。

$$\ell_z \phi_m = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \phi_m = m \phi_m$$

この解が $\mathrm{e}^{im\phi}$ に比例することは容易にわかる。z 軸の周りに 1 回転しても状態が不変であることから、つまり角度変化 $\phi \to \phi + 2\pi$ に対して上の波動関数が不変であることから固有値 $\underline{m \text{ は整数である}}$ ことがわかる。

ℓ^2 の固有値を求めるために、次の関係が成り立つことに着目する。

$$\ell^2 = \begin{cases} \ell_- \ell_+ + \ell_z^2 + \ell_z \\ \ell_+ \ell_- + \ell_z^2 - \ell_z \end{cases}, \quad \begin{array}{l} \ell_- \ell_+ = \ell^2 - \ell_z^2 - \ell_z \\ \ell_+ \ell_- = \ell^2 - \ell_z^2 + \ell_z \end{array}$$

$\ell_\pm$ が互いにエルミット共役の関係にあることから固有状態について次の不等式が一般に成り立つ。

$$\langle \lambda m | \ell_- \ell_+ | \lambda m \rangle = \lambda - m^2 - m \geq 0 \tag{29}$$

$$\langle \lambda m | \ell_+ \ell_- | \lambda m \rangle = \lambda - m^2 + m \geq 0 \tag{30}$$

一方、次の関係が成り立つことから、同じ λ の固有値をもつ状態に $\ell_\pm$ を作用させることによって ℓ_z の固有値を一つずつ増減した状態を生成することが可能である。

$$\ell_z \ell_\pm |\lambda m\rangle \propto \pm |\lambda m \pm 1\rangle$$

その場合、m の取り得る値にはある上限 $\ell = m_{\max}$ があり、その値に対して $\lambda = \ell(\ell+1)$ が成り立つ必要がある。そうでないと、(29) が一般に成り立たなくなるからである。(30) から、m の下限は $m_{\min} = -\ell$ で与えられ、その値のときに (30) の等号が成り立つ。以上をまとめると、固有値は、ゼロまたは正の整数の値をとる ℓ を用いて、次のように表される。

$$\lambda = \ell(\ell+1), \quad -\ell \leq m \leq \ell \tag{31}$$

今後は固有値として λ の代りに ℓ を用いることにする。ℓ の値を決めたとき、上の範囲に含まれる m の値は $2\ell+1$ 個ある。固有値についてのこの結果を (29), (30) に代入すれば、次の結果も得られる。

$$\ell_\pm |\ell m\rangle = \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)}\, |\ell m \pm 1\rangle$$

すでに説明した、演算子に対する表示行列の対応関係によれば、角運動量の演算子のそれぞれには次の行列が対応する。

- 角運動量の行列表現

任意の状態を次のように角運動量の固有状態の線形結合として表すことができる

$$|\psi\rangle = \sum_{\ell m} c_{\ell m} |\ell m\rangle$$

回転の自由度については、この係数を決めると状態が決まることから、係数の値を要素とするベクトルと状態が等価であると見なせる。このような対応関係を用いると、状態に対する角運動量の作用は、係数ベクトルに対する適当な行列の作用として表すことが可能である。ℓ の値を決めたときの係数ベクトルの次元 $2\ell+1$ が表現の次元である。

すでに説明した、演算子に対する表示行列の対応関係によれば、角運動量の演算子のそれぞれには次の行列が対応する。

$$\ell_z \Longleftrightarrow \begin{pmatrix} \ell & & & \\ & \ell-1 & & \\ & & \cdots & \\ & & & -\ell \end{pmatrix}, \quad \ell_+ \Longleftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1\cdot 2\ell} & & & \\ & 0 & \sqrt{2\cdot(2\ell-1)} & & \\ & & 0 & \cdots & \\ & & & \cdots & \\ & & & & 0 \end{pmatrix} \tag{32}$$

3.3.3 球対称性とエネルギー準位の縮退

球対称系の場合も、ハミルトニアンと交換する複数の演算子 ℓ_x, ℓ_y、ℓ_z が存在する。ただし、これらは互いに交換しないので一般にエネルギー準位に縮重が発生する。例えば、角運動量の固有値が $\ell,\ m=\ell$ の場合について次の固有値方程式が成り立つと考えてみよう。

$$H|\ell m\rangle = \varepsilon |\ell m\rangle$$

このとき $\ell_- |\ell m\rangle$ のように ℓ_- を作用させて得られる状態もすべて上と同じ固有値方程式を満たすことがわかる。

球対称ポテンシャルの波動方程式の解は、それぞれの ℓ の値に対して動径 r についての次の固有値方程式を解くことによって得られる。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\ell(\ell+1)}{2mr^2}+V(r)\right\}\psi_\ell(r)=\varepsilon_\ell\psi_\ell(r)$$

また、各エネルギー準位は一般に $2\ell+1$ の縮重がある。上の方程式を一般に解くには数値計算にたよらざるを得ない。

3.3.4 1 軸性の回転対称性

ある一つの軸の周りの回転対称性だけが存在する場合、系の状態をその軸の周りの角運動量の固有値の違いによって分類するのが便利である。例えば z 軸の回りの回転対称性が存在する場合、系の状態は ℓ_z の固有値を用いて分類できる。

対称性が低下する例として、例えば球対称の系に外部から z 軸方向に磁場 B をかけた場合次のようなゼーマンエネルギーが余分に加わることが知られている。

$$H_z = -2\mu_B \ell_z B$$

この場合、各 ℓ_z はハミルトニアンと交換するので、エネルギー固有値は、ℓ_z の固有値 m のそれぞれに対して決まる。しかし、もはや、球対称の場合のような $(2\ell+1)$ 重のエネルギー準位の縮退はすべて解消する。つまり、外部から磁場をかけることによりエネルギー準位が $(2\ell+1)$ 個の準位に分裂することがわかる。

この 1 軸性の回転対称性は 2 原子分子の電子状態の分類にもよく利用されている。例えば、2 原子分子の波動関数を σ 軌道や、π、δ 軌道などと呼ぶことがある。これは 2 つの原子を結ぶ軸の回りの回転(この軸を z 軸と考える)に対する角運動量 ℓ_z の固有値の値がもとにした呼び方である。原子の場合のアルファベットをギリシャ文字に変えたものである。

記号	σ	π	δ	$\cdots$
m	0	1	2	$\cdots$

表 2: 軸対称性の固有状態を表す記号

この他、より大きな分子や固体の中の電子状態が問題となる場合には、有限の回転角についての回転操作に対する対称性が問題となることがある。この場合も、それらの対称性にしたがってうまく分類することによって問題を簡略化することができる。

3.3.5 電子のスピン角運動量

電磁波の場合には、電場や磁場はベクトルであり Maxwell の方程式はそれら複数の成分に関するものである。また、電場や磁場の成分は光の偏光に関係がある。これと同様に、物質波の場合にもその状態を表すために複数の成分が必要になることがある。電子の場合にも、非相対論的に考えるとその状態を表すためには 2 つの成分が必要であることが知られている。いままで、波動関数はひとつの成分だけ考えればよく、スカラーであるとしてきたが、物質波の電子を量子力学的に記述するには、次のように 2 つの成分を同時に考える必要がある。

$$\psi(\mathbf{r},t) \Longrightarrow \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},t) \\ \psi_2(\mathbf{r},t) \end{pmatrix}$$

このそれぞれの成分は、光の偏光に対応するものと考えたらよい。空間座標と時間を指定しても、さらに成分の自由度が存在することは、電子が内部自由度をもつと考えられる。また、電子の状態を完全に指定するには、空間、時間の自由度以外にこの内部自由度の状態についても指定する必要がある。つまり、空間的、時間的に同じふるまいをする関数で表される状態であっても、内部自由度が異なれば、それらは互いに異なる状態であると考える必要がある。電子のこの自由度のことを**スピン**と呼び、2 つの成分をもつ波動関数のことをスピノールという。

物理的な観点からスピンの自由度は、ある種の角運動量と見なされる。成分が 2 つ必要ということは、角運動量の大きさは 1/2 の値である。このスピン空間の回転操作に関係す

る演算子としてスピン演算子 $\mathbf{s}$ が定義される。軌道角運動量の場合と同様に、それら成分間には以下の交換関係が成り立つ。

$$[s_x, s_y] = is_z, \quad [s_y, s_z] = is_y, \quad [s_z, s_x] = is_y$$

成分が 2 であることから、スピン演算子は 2 次の行列で表すことができる。s_z を対角化する表示を用いると、スピンの各成分は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
\mathbf{s} &= \frac{1}{2}\sigma \\
\sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

ここで、σ_α $(\alpha = x, y, z)$ はパウリのスピン行列と呼ばれ、それらの積に関して次の式が成り立つ。

$$\sigma_\alpha^2 = 1, \quad \sigma_x\sigma_y = i\sigma_z, \quad \sigma_y\sigma_z = i\sigma_x, \quad \sigma_z\sigma_x = i\sigma_y$$

スピンが角運動量の意味をもつということは、回転操作に対し、空間座標と同様にスピンの自由度についても同じような変換を受けることを意味する。ただし、スピン空間における回転操作に関係する演算子は、軌道角運動量の代りにスピン演算子が用いられる。例えば、z-軸の回りの回転に対してスピノールは次のように変換される。

$$R_z(\theta)\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \mathrm{e}^{i\theta s_z}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{i\theta/2}\psi_1 \\ \mathrm{e}^{-i\theta/2}\psi_2 \end{pmatrix}$$

任意の回転角に対し、スピン空間における回転操作は次のように表される。

$$\begin{aligned}
\mathrm{e}^{i\theta s_x} &= \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & i\sin(\theta/2) \\ i\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}, \quad \mathrm{e}^{i\theta s_y} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & \sin(\theta/2) \\ -\sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix}, \\
\mathrm{e}^{i\theta s_z} &= \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-i\theta/2} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$