＜エネルギー固有状態についての一般的な結果＞

§変分原理

一般的なハミルトニアン $\hat{H}$ ← (1粒子でも 多粒子でも スピンでも)

基底エネルギーは (1) $E_{GS} = \min_{|\varphi\rangle} \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$ をみたす

(ただし $\|\varphi\|=1$)　最小値を達成する $|\varphi\rangle$ は基底状態

証明　エネルギー固有状態 $|\psi_j\rangle$　(2) $\hat{H}|\psi_j\rangle = E_j|\psi_j\rangle$　$j=1,2,\cdots$

$\|\varphi\|=1$ となる任意の状態 $|\varphi\rangle$ を展開　(3) $|\varphi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_j|\psi_j\rangle$　(4) $\sum_j |\alpha_j|^2 = 1$

(5) $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} |\alpha_j|^2 E_j \geq E_{GS} \sum_j |\alpha_j|^2 = E_{GS}$

$E_j \geq E_{GS}$

$|\varphi\rangle$ が最小値を達成する → $\alpha_j \neq 0$ となる j について $E_j = E_{GS}$

→ $\hat{H}|\varphi\rangle = E_{GS}|\varphi\rangle$

//

§ 一般の1粒子系でのエネルギー固有状態

Schrödinger方程式 (1) $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})=E\varphi(\mathbf{r})$

- $V(\mathbf{r})$ 任意の(まともな)ポテンシャル
- 境界条件 $\begin{cases} \mathbf{r}\text{の範囲は無限} \to |\mathbf{r}|\nearrow\infty \text{で} \varphi(\mathbf{r})\to 0 \\ \mathbf{r}\text{の範囲の有限} \to \text{境界で} \varphi(\mathbf{r})=0 \text{ OR 周期境界条件} \end{cases}$

$\boxed{\text{エネルギー固有状態の波動関数は実にとれる}}$ → すべての$\mathbf{r}$について $\varphi(\mathbf{r})\in\mathbb{R}$

証明 $\varphi(\mathbf{r})$は(1)を満たし，実でないとする．$V(\mathbf{r})$とEは実なので

(1)の複素共役 (2) $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi^*(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\varphi^*(\mathbf{r})=E\varphi^*(\mathbf{r})$

よって (3) $\psi(\mathbf{r})=i(\varphi(\mathbf{r})-\varphi^*(\mathbf{r}))$, $\tilde{\psi}(\mathbf{r})=\varphi(\mathbf{r})+\varphi^*(\mathbf{r})$ とすると

(4) $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})$

(5) $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\tilde{\psi}(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})\tilde{\psi}(\mathbf{r})=E\tilde{\psi}(\mathbf{r})$

$\psi(\mathbf{r})$, $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$は実．少くとも$\psi(\mathbf{r})$はゼロではない． //

基底状態は縮退していない
基底状態の波動関数はすべての r について $\varphi(r) > 0$ となるようにとれる.

証明のアイディア

- 部分積分により

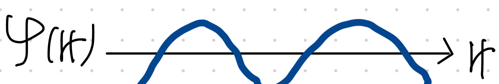
(1) $$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \int d^3r\, \varphi(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(r) + V(r)\varphi(r) \right\}$$

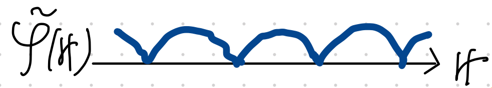
$$= \int d^3r \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathrm{grad}\, \varphi(r)|^2 + V(r) \{\varphi(r)\}^2 \right\}$$

- $\varphi(r)$ が基底状態, 実, $\|\varphi\| = 1$ とする

ある領域で $\varphi(r) > 0$, 別の領域で $\varphi(r) < 0$ と仮定

(2) $\tilde{\varphi}(r) = |\varphi(r)|$ とする $\|\tilde{\varphi}\| = \|\varphi\| = 1$





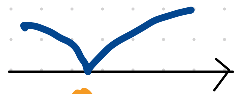
(1) より (3) $\langle \tilde{\varphi} | \hat{H} | \tilde{\varphi} \rangle = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$

$\varphi(r)$ が実なので $\{\varphi(r)\}^2 = \{\tilde{\varphi}(r)\}^2$

(1) $\langle\tilde{\varphi}|\hat{H}|\tilde{\varphi}\rangle = \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$ かつ (2) $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = E_{GS}$ より

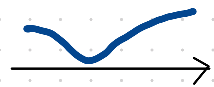
(3) $\langle\tilde{\varphi}|\hat{H}|\tilde{\varphi}\rangle = E_{GS} \xrightarrow{\text{変分原理}} |\tilde{\varphi}\rangle$も基底状態

しかし $\tilde{\varphi}(x)$は



なのでエネルギー固有状態ではない → 矛盾!

(少し丸めてやると



エネルギーを下げられる → 矛盾!)

• 縮退がないこと

縮退しているなら2つの直交する基底状態 $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$がとれる

どちらも $\psi_1(x) > 0$, $\psi_2(x) > 0$ ととれるから $\langle\psi_1|\psi_2\rangle \neq 0$ → 矛盾! //

§(補) N粒子系の基底状態

N粒子のSchrödinger方程式

任意のポテンシャル(外力, 相互作用)

$$(1)\quad \left\{\left(-\sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_j}\Delta_j\right)+V(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)\right\}\Psi(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)=E\,\Psi(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)$$

$(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)$ をまとめて $\mathbf{r}$ と見れば 1粒子の場合と全く同じ議論ができる

基底状態は縮退していない
基底状態の波動関数はすべての $\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N$ について $\Psi(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)>0$ となるようにとれる.

応用　2電子系 スピンに依存しないポテンシャル $V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=V(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$　かならず対称

軌道部分のSch. eq. $(2)\quad \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2)+V(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right\}\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=E\,\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$

エネルギー固有状態の Ψ は 対称 or 反対称　しかし反対称なら $\Psi>0$ は不可

基底状態の波動関数は対称 $\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\Psi(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)$

スピンはよらない

part 2 p7 より　基底状態のスピン状態は必ず singlet

§ 1次元の1粒子系でのエネルギー固有状態

Schrödinger 方程式 (1) $-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi''(x) + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$

- $V(x)$ 任意の(まともな)ポテンシャル
- 境界条件 $\begin{cases} x\text{は区間}[a,b]\text{内} & \varphi(a)=\varphi(b)=0 \\ x\text{は}\mathbb{R}\text{上} & |x|\uparrow\infty\text{で}\ \varphi(x)\to 0 \end{cases}$

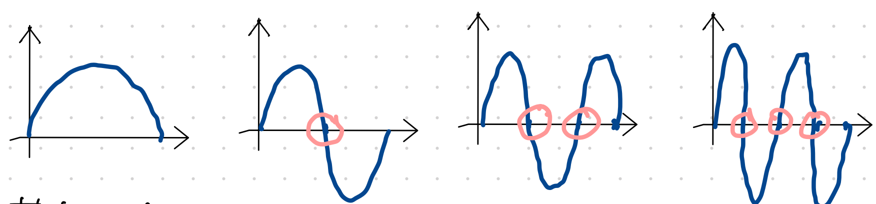
周期境界条件はだめ。

- どのエネルギー固有値も縮退していない
- 第 n 励起状態の波動関数には n 個の節(ふし)(ゼロ点)がある。

$\varphi(x)=0$ となるところ

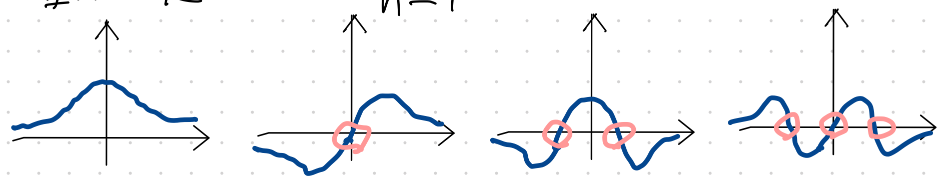
例　自由粒子

$\varphi(0)=\varphi(L)=0$



基底状態　$n=1$　$n=2$　$n=3$

調和振動子



証明のアイディア

$[0, L]$ 上の系の場合 → 境界条件 $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$

- Eを勝手に選んで固定
- 「初期条件」を (1) $\varphi(0) = 0,\ \varphi'(0) = a > 0$ として

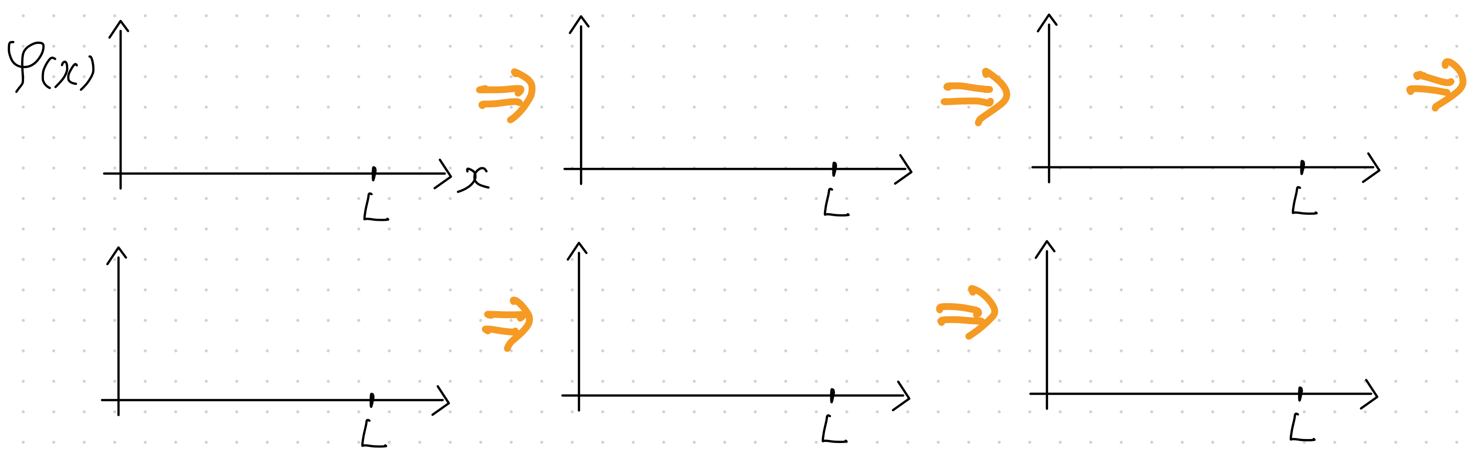
正ならなんでもいい

常微分方程式 (もちろん Sch. eq.) (2) $\varphi''(x) = \dfrac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\varphi(x)$

の解を求める (x 時刻 $\varphi(x)$ 位置 と思えば Newton 方程式みたい)

→ $\varphi(L)$ が決まる
- 普通は $\varphi(L) \neq 0$ → Eは固有値ではない
- たまたま $\varphi(L) = 0$ → $\boxed{E\text{は固有値!!}}$

- Eが負で $|E|$ の大きいところから始めて少しずつ Eを大きくしていく



証明のアイディア

$[0, L]$ 上の系の場合 → 境界条件 $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$

- E を勝手に選んで固定
- 「初期条件」を (1) $\varphi(0) = 0,\ \varphi'(0) = a > 0$ として

  正なら なんでもいい

  常微分方程式（もちろん Sch. eq.） (2) $\varphi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\varphi(x)$

  の解を求める（x 時刻 $\varphi(x)$ 位置 と思えば Newton 方程式みたい）

  → $\varphi(L)$ が決まる。
  - 普通は $\varphi(L) \neq 0$ → E は固有値ではない
  - たまたま $\varphi(L) = 0$ → E は固有値！！

- E が負で |E| の大きいところから始めて少しずつ E を大きくしていく