束縛状態

渡邉

平成 17 年 11 月 1 日

[エネルギー・スペクトル]

ここでは束縛状態のとき、エネルギー・スペクトルが離散的である事を示す。ただし定常状態にある 1 粒子の 1 次元問題のみを考える。このとき波動関数 $\Psi(x)$ は時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi$$

に従う。ここで

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m}U(x) \quad E = \frac{\hbar^2}{2m}\epsilon \quad [A.1-1]$$

と書き換えれば、簡単に

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (\epsilon - U)\Psi = 0 \quad [A.1-2]$$

と書く事ができる。

ここからは、無限遠で存在確率がゼロになる束縛状態を考える。まず位置 $(x, x+\delta x)$ の間の存在確率密度が $\Psi^*\Psi\delta x$ である事を認める。結果として波動関数 $\Psi(x)$ は必ず

$$\lim_{x\to\pm\infty}\Psi(x) = 0 \quad [A.1-3]$$

を満たす。また $\lim_{x\to\pm\infty} U \equiv U_\pm$ と書いて $U_+ \leq U_-$ としたとき、

$$\epsilon < U_+ \quad [A.1-4]$$

が言える。これは直感的には次のように考えれば説明できる。まず $<E>=<T>+<V>$ より、粒子の運動量の期待値がゼロになるのは $\epsilon =<U>$ になる位置にある。これより粒子の存在確率は $U > \epsilon$ になると減少し、無限遠では存在確率はゼロになると考えられる。以上より少なくとも $U_+ > \epsilon$ であれば、束縛状態にある。

ここからエネルギー・スペクトルについての説明に入る。ただし、実関数 $U(x)$ は区間 $(-\infty, \infty)$ に渡って連続であるとする [1)]。この仮定より有限の値で成り立つ定理が、そのまま成り立つ事が保証される。

ある点 $x=a$ がある値に固定された解 Ψ について、一般に次の定理が成り立つ。

[定理 1] 対数変化率 f を

$$f(x,\epsilon) \equiv \frac{d}{dx}\log(\Psi)$$

と定義したとき次の関係式が成り立つ。

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = -\frac{1}{\Psi^2}\int_a^x \Psi^2(\xi)d\xi \quad [A.2]$$

これより次の事が結論される。

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} > 0 \quad (x < a) \quad \frac{\partial f}{\partial \epsilon} < 0 \quad (x > a) \quad [A.3-1]$$

つまり、a が x より小さいとき f はエネルギーの増加関数。一方で、a が x より大きいとき f はエネルギーの減少関数である。」

仮定 [1)] よりこの定理は束縛条件にも応用できる。それは $a=\pm\infty$ の場合にあたる。そして対応する解を $\Psi_\pm$ と書いて次のように定義しておく。

$$\Psi_+(\infty) = \delta\Psi_+(\infty) = 0 \quad \Psi_-(-\infty) = \delta\Psi_-(-\infty) = 0 \quad [A.3-2]$$

次にロンスキアン $W(F,G)$ を次のように定義しておく。

$$W(F,G) \equiv F\frac{dG}{dx} - \frac{dF}{dx}G \quad [A.4-1]$$

すると固有値 ϵ_i の固有関数 Ψ_i について次の等式が導かれる。

$$W(\Psi_i,\Psi_j) = (\epsilon_i - \epsilon_j)\int \Psi_i\Psi_j dx + \mathrm{Const.} \quad [A.4-2]$$

以上 $[A.3],[A.4]$ を認めると次のようにして、エネルギー・スペクトルが離散的である事が示される。まず同じエネルギー固有値をもつ解 Ψ_i,Ψ_j を用意すると、$[A.4]$ の量はある定数になる。この定数は、$[A.1-3]$ より無限遠で $\Psi_i(\infty)=\Psi_j(\infty)=0$ だからゼロである。従って

$$f_i = \frac{d\Psi_i/dx}{\Psi_i} = \frac{d\Psi_j/dx}{\Psi_j} = f_j \quad [A.5]$$

が成り立つ。これより 1 次元束縛状態では縮退が無い事が分かる。具体的には左辺を右辺へ移項すると分かる。結果は $d(\log(\Psi_i/\Psi_j))/dx = 0$ で、$\Psi_i \propto \Psi_j$。以上より、線形独立な解は 1 つしかなく、縮退が無い事が分かる。

$\Psi_i=\Psi_+, \Psi_j=\Psi_-$ のときも $[A.3-2]$ より $\Psi_+(\infty) = \frac{d\Psi_\pm}{dx}(\infty) = 0$ より $[A.5]$ と同様に定数はゼロ。従って次のようになる必要がある。

$$f_+ = f_- \quad [A.6]$$

これが束縛状態で固有値を持つ条件になる。ここで $[A.3-1]$ より

$$\frac{\partial f_+}{\partial \epsilon} > 0 \quad \frac{\partial f_-}{\partial \epsilon} < 0 \quad [A.7]$$

で、これより固有値 ϵ は離散的である事が示される。この事を計算で次に示す。

まず $f_+(x,\epsilon) = f_-(x,\epsilon)$ とする。そして無限小変換 $\epsilon' = \epsilon + \delta\epsilon$ を考える。このとき $f_+(\epsilon')$ は

$$f_+(\epsilon + \delta\epsilon) = f_+(\epsilon) + \frac{\partial f_+}{\partial \epsilon}\delta\epsilon$$

と書ける。この量は $[A.6]$ より $f_-(\epsilon)$ より大きい。同様に $f(\epsilon')$ を計算すると、$f(\epsilon)$ より小さくなる事が分かる。これは $[A.6]$ に矛盾して、ϵ' という固有値は存在できない。連続的にとれない固有値 ϵ より、エネルギー・スペクトルが離散的であることが結論される。

ここからは認めた定理 $[A.2],[A.4]$ を示す。まず $[A.4]$ は、ロンスキアンの定義 $[A.4-1]$ より

$$\frac{d}{dx}W(\Psi_i, \Psi_j) = (\Psi_i \frac{d^2\Psi_j}{dx^2} - \frac{d^2\Psi_i}{dx^2}\Psi_j)$$

が成り立つので、この式の両辺を x で不定積分する。それに $[A.1-2]$ を代入したのが $[A.4-2]$ である。次に $[A.2]$ を示す。そのためには、ϵ を微小変化させたときの波動関数の変分 $\delta\Psi(x)$ を、固定条件 $\delta\Psi(a) = 0$ のもとで計算すれば良い。

$\delta\epsilon$ は

$$\Psi_i = \Psi \quad \Psi_j = \Psi + \delta\Psi$$

$$\epsilon_i = \epsilon \quad \epsilon_j = \epsilon + \delta\epsilon$$

としたとき、$[A.4-2]$ に簡単な形で出て来る。特に $x = a$ のとき、$[A.4-2]$ の左辺はゼロであるから、区間 (a,b) の変化量は

$$W(\Psi, \Psi+\delta\Psi)|_a^b = W(\Psi, \delta\Psi)|_{x=b} = \Psi^2\delta\left(\frac{d\Psi/dx}{\Psi}\right)|_{x=b} = -\delta\epsilon\int_a^b \Psi\Psi dx + O(\delta\epsilon^2)$$

に等しい。この式の $\delta\epsilon$ を左辺へ移項して $\delta\epsilon \to 0$ の極限をとると $df/dx|_{x=b}$ が求まる。最後に b が任意であることから、x への置き換える。以上より $[A.2]$ は示される。

[Node の数とエネルギー固有値の大きさ]

ここではエネルギー固有値は、波動関数の node の数 n が大きくなれば増加する事を示す。これより特に node の数で番号付けしたエネルギー固有値 ϵ_i は、次の性質を持つ。

$$\epsilon_0 < \epsilon_1 < \epsilon_2 < \cdots < \epsilon_n \quad [A.8]$$

ただし、n は特別な条件が無い限り $n \geq 0$ の整数である。

これを示す事は、数学的には次の定理を示す事と同じである。

[定理 2]

$$\Psi_i(a) = \Psi_i(b) = 0 \quad \epsilon_j > \epsilon_i \quad [A.9]$$

ならば、$\Psi_j(a)$ と $\Psi_j(b)$ の符号は互いに逆である。」

[定理 2] は、Ψ_j は区間 (a, b) で少なくとも 1 つは $\Psi_j = 0$ である点を持つ事を意味する。すなわちこの区間で Ψ_j の Node の数は 1 以上である。仮定 [1] より [定理 2] は $a = -\infty, b = \infty$ のときも使える。従って Ψ_i の Node の数がゼロであるとき、Ψ_j の Node の数は 1 以上。

特に固有関数 Ψ_i の名前を次のようにつければ、ゼロを含めた n について $[A.9]$ は $[A.8]$ を満足する。Ψ_i の名前を Node の数が n である固有関数 Ψ_n と名付けて、$[A.9]$ を満たす任意の区間 (a, b) でいつも Ψ_j が Node を 1 つ含むものを Ψ_{n+1} と名付ける。これで矛盾が無い事を次に示す。

この名前の付け方では、有限な位置で $\Psi_n = 0$ になる位置は n 個存在する。2 つの無限遠点を含めたゼロになる i 番目の位置を a_n^i とする。このとき $n+1$ の区間 (a_n^i, a_n^{i+1}) で $\Psi_{n+1} = 0$ になる点が 1 つあるから、確かに Ψ_{n+1} の Node の数は $n+1$ である。以上より $i = n, j = n+1$ が成り立つ事が示されたので、$[A.9]$ よりゼロを含む n について $\epsilon_n < \epsilon_{n+1}$ が成り立つ。以上より [定理 2] を示す事が、n が大きくなれば ϵ が増加する事の証明になる事が分かった。

ここからは、[定理 2] を示す。そのためには区間 (a, b) の前後で、Ψ_j の符号が分かれば良い。そのためには与えられた条件 $[A.9]$ で、一般に符号が分かる式が必要である。少なくとも $[A.4-2]$ は、これを満足しているのでこれを利用して調べる。

区間 (a, b) での差 $W(\Psi_i, \Psi_j)|_a^b$ は、$[A, 9]$ より $-\frac{d\Psi_i}{dx}\Psi_j$ に等しい。従って

$$\left(\frac{d\Psi_i}{dx}\Psi_j\right)|_{x=b} - \left(\frac{d\Psi_i}{dx}\Psi_j\right)|_{x=a} = (\epsilon_j - \epsilon_i)\int_a^b \Psi_i \Psi_j dx$$

である。この区間で $\Psi_i > 0$ を仮定すれば、$\frac{d\Psi_i}{dx}(a) > 0, \frac{d\Psi_i}{dx}(b) < 0$ である。ここで $\Psi_j(a), \Psi_j(b)$ が同符号である事を仮定して、矛盾する事を示す。結果としてその逆の、$\Psi_j(a), \Psi_j(b)$ が異符号である事が結論される。

まず左辺を調べる。仮定より $\left(\frac{d\Psi_i}{dx}\Psi_j\right)|_{x=b}$ は Ψ_j と異符号。$\left(\frac{d\Psi_i}{dx}\Psi_j\right)|_{x=a}$ は同符号であるから、全体としては異符号になる。一方で右辺は、$\epsilon_j - \epsilon_i > 0, \Psi_i > 0$ より Ψ_j と同符号になる。これを満たすのはゼロ以外に無いが、これは一般には成り立たない。これは明らかに矛盾である。以上より [定理 2] は示された。