

多体系の基底エネルギーと波動函数の対称性について

物性理論研究室 (名大理)

(7月4日受理)

定理 N ケの粒子の系があり、そのハミルトニアンは粒子の交換について対称である。そのとき、波動函数の対称性について制限せずに求めた最低エネルギーは、波動函数がすべての粒子の座標の交換について対称であるとして求めた基底エネルギーに等しい。

このような定理は一般に成り立つでしょうか？例えば、ハミルトニアンが同じならフェルミ粒子系の基底エネルギーは、ボーズ粒子系の基底エネルギーより低くはなり得ないということです。それは、自由粒子系について言えば、全く自明です。相互作用のある粒子系についても、波動函数が対称だと言うことは、波動函数に node がなく、それだけ運動エネルギーが小さくなるということですから、成り立ちそうに思われます。しかし、ハミルトニアンについて、なんら物理的な制限なしで一般に成り立つ定理であるのかどうかとなると、決して自明ではないようです。

このようなことは、教科書なり論文なり、何処かに書かれていてよさそうに思いますが、私たちは今まで、文献の中でこういう定理が証明してあるのに出会ったことがありません。このような定理を自明なこととして使っている例はあります。Feynman の液体ヘリウムに関する有名な論文のなかで、 He^4 の中に一ケの He^3 が入った場合を論じていますが、そこでは質量の差を無視すれば、基底状態の波動函数は He^4 だけの場合の基底状態の波動函数で He^4 の座標の一つを He^3 の座標でおきかえたものになるとしています。これなど、上の定理の応用例と行ってよいでしょう。

書いてある証明が見つかからないから、自分で証明してみようということになりました。以下、簡単な場合から一段ずつ話を進めていきます。私たちが、私たちなり

物性理論研究室

の結論を得るまでにたどった道筋に、忠実にしたがって書いていこうというわけです。(— というわけですので、やや話が長くなるのはお許し下さい。)

P 三次元、中心力で相互作用する二粒子

この場合は、重心座標と相対座標にわけると、基底状態では重心は止っていますから、相対座標のみについて考えればよいことになります。エネルギー固有値を決める方程式は m を reduced mass として

$$\left[-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) + \frac{\ell(\ell+1)}{2mx^2} \right] \chi(x) = E \chi(x) \quad (1)$$

$$\chi(0) = 0$$

です。ここで、 $\ell \neq 0$ なら遠心力のポテンシャル $\ell(\ell+1)/2mx^2$ はつねに正です。そこで、

「Lemma ハミルトニアン H_1, H_2 があり、 $H_1 - H_2$ は座標のみの函数で、つねに正であれば H_1, H_2 の基底エネルギー E_1, E_2 は $E_1 > E_2$ となる。」が正しければ、(1) で $\ell=0$ の場合を H_2 , $\ell \neq 0$ の場合を H_1 とすれば $H_1 - H_2 > 0$ が成り立つて基底状態は $\ell=0$ であることは明かです。すなわち基底状態の波動函数は粒子の交換について対称です。

(Lemma の証明) H_1 の基底状態の波動函数を ϕ_1 としますと、

$$\langle \phi_1 | H_2 | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | H_1 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | H_2 - H_1 | \phi_1 \rangle$$

$$= E_1 - \langle \phi_1 | H_1 - H_2 | \phi_1 \rangle$$

$$< E_1$$

最後の不等式は $\langle \phi_1 | H_1 - H_2 | \phi_1 \rangle = \int (H_1 - H_2) |\phi_1|^2 d\tau > 0$ から明かです。
 一方変分原理により、

$$\langle \phi_1 | H_2 | \phi_1 \rangle \geq E_2$$

$$\therefore E_1 > E_2$$

2° 一次元の二粒子

上の証明では、問題が三次元であるための遠心力が出てくることが本質的に重要でした。遠心力のない一次元の問題ではどうなるでしょうか？ちよつと考えると、 $x_1 \sim x_2$ (x_1, x_2 は二粒子の座標) の付近で強い反撥力が働くときには、波動関数が反対称になつて、自然に粒子が近づくのを避けた方がエネルギーが低くなるような気がしないでもありません。しかし、その可能性がないことはつぎのようにして示されます。

$x \equiv x_1 - x_2$ とおきますと、問題のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + v(x), \quad v(x) = v(-x) \quad (2)$$

です。いま $v(x)$ が $x \approx 0$ の付近に強いポテンシャル・バリアーをもつとしましょう。(図1)

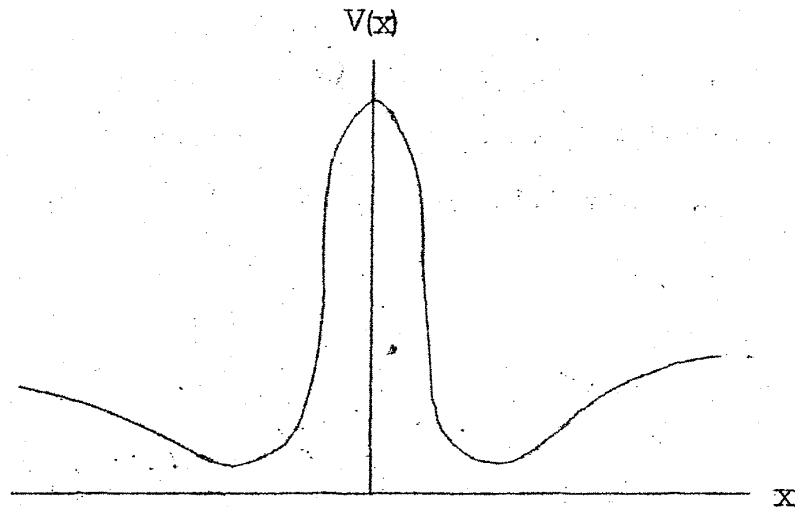


図1

物性理論研究室

この場合、第0近似としては $x > 0$ に局在した状態 $\phi_+(x)$ と、 $x < 0$ に局在した状態 $\phi_-(x) \equiv \phi_+(-x)$ は縮退します。そこでポテンシャル・バリアーを $-\delta v$ ($\delta v > 0$) だけ変化させますと、この縮退はとれますが、そのときの波動関数とエネルギーを決める式は

$$\phi(x) = c_+ \phi_+(x) + c_- \phi_-$$

とにおいて、

$$(E_0 - E)c_+ - \langle \phi_+ | \delta v | \phi_- \rangle c_- = 0$$

$$-\langle \phi_- | \delta v | \phi_+ \rangle c_+ + (E_0 - E)c_- = 0$$

です。det. = 0 よりエネルギーは、

$$E = E_0 \pm |\langle \phi_+ | \delta v | \phi_- \rangle|$$

です。バリアーの所では $\phi_+(x)\phi_-(x) > 0$ でしょうから、 $\langle \phi_+ | \delta v | \phi_- \rangle \geq 0$ です。これから、エネルギーの低い方が $c_+ = c_-$ すなわち、波動関数が対称になっていることがわかります。

(2)のハミルトニアンについては、つぎのようにすれば、もつと一般的に定理が証明できます。

いま、波動関数を対称と制限した時の基底状態の波動関数とエネルギーを $\phi_S(x)$, E_S , 反対称と制限した時のそれを $\phi_A(x)$, E_A とします。そこで、 ϕ_A からつぎのようにして、無理に対称な関数 $\bar{\phi}_S$ をつくってみます。(図2)

$$\bar{\phi}_S(x) = \begin{cases} \phi_A(x) & x > 0 \\ -\phi_A(x) & x < 0 \end{cases} \quad (3)$$

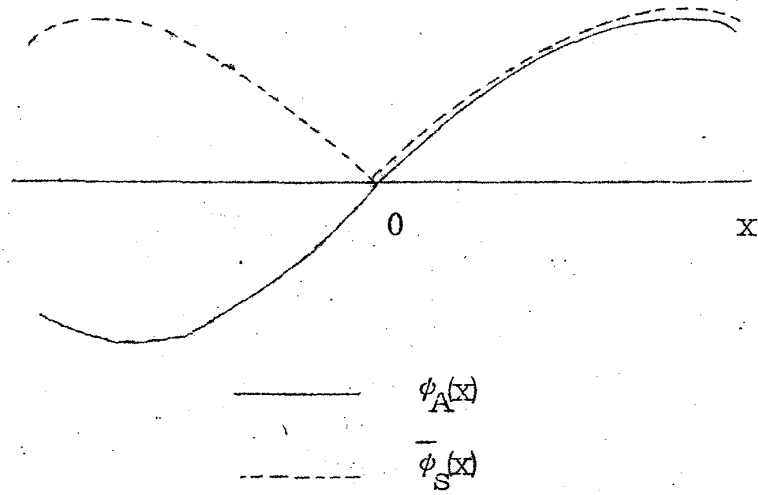


図 2

$\bar{\phi}_S(x)$ は一般に原点で微係数が不連続です。 $\bar{\phi}_S$ でHの期待値を求めてみましょう。積分を $x > 0$ の領域と、 $x < 0$ の領域と原点の近傍の三つに分けますと、

$$\begin{aligned} \langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle &= \int_{-\infty}^{-\epsilon} [-\phi_A(x)] H [-\phi_A(x)] dx + \int_{\epsilon}^{\infty} \phi_A(x) H \phi_A(x) dx \\ &+ \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \bar{\phi}_S(x) H \bar{\phi}_S(x) dx \quad (\epsilon \rightarrow +0) \end{aligned}$$

$\phi_A(x)$ は H の固有函数ですから、第一項、第二項は簡単で、 $\epsilon \rightarrow +0$ の時 E_A を与えます。第三項でポテンシャルをはさんだ項は、 $\epsilon \rightarrow +0$ で消えて、結局

$$\langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle = E_A - \frac{1}{2m} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \bar{\phi}_S(x) \frac{d^2}{dx^2} \bar{\phi}_S(x) dx \quad (4)$$

が得られます。 $d\bar{\phi}_S(x)/dx$ は原点で不連続ですから、 $d^2\bar{\phi}_S(x)/dx^2$ は δ 函数になります。すなわち、

$$\frac{d^2\bar{\phi}_S(x)}{dx^2} = 2 \left(\frac{d\phi_A}{dx} \right)_0 \delta(x)$$

です。したがって(4)の第二項の積分は

$$\begin{aligned} 2 \left(\frac{d\phi_A}{dx} \right)_0 \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \bar{\phi}_S(x) \delta(x) dx &= 2 \left(\frac{d\phi_A}{dx} \right)_0 \bar{\phi}_S(0) \\ &= 0 \end{aligned}$$

となつて消えます。

$$\therefore \langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle = E_A \quad (5)$$

一方、対称な函数の範囲では E_S が一番低かつたのですから、変分原理から、

$$\langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle \geq E_S$$

$$\therefore E_A \geq E_S \quad (6)$$

これでハミルトニアン(2)については定理が証明されました。

ところで、これは話の本筋とは直接関係はありませんが、上の逆はどうなるでしょうか？ ϕ_S から無理に反対称な函数をつくってみましょう。(図3)

$$\bar{\phi}_A(x) = \begin{cases} \phi_S(x) & x > 0 \\ -\phi_S(x) & x < 0 \end{cases}$$

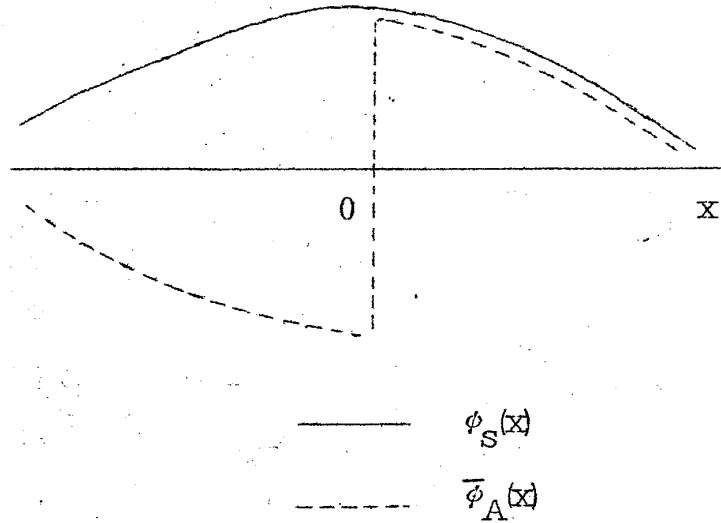


図 3

前と同様にして、

$$\langle \bar{\phi}_A | H | \bar{\phi}_A \rangle = E_S - \frac{1}{2m} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \bar{\phi}_A(x) \frac{d^2}{dx^2} \bar{\phi}_A(x) dx$$

ここで $\bar{\phi}_A$ は一般に原点で函数の値が不連続です。したがって $d\bar{\phi}_A/dx \propto \delta(x)$, $d^2\bar{\phi}_A/dx^2 \propto \delta'(x)$ で第二項の積分は

$$2\phi_S(0) \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \bar{\phi}_A(x) \delta'(x) dx = -2\phi_S(0) \left(\frac{d\bar{\phi}_A}{dx} \right)_0$$

となつて、これは負で発散します。ですからこの場合は(5)に対応した関係は得られず、(6)の逆は成り立ちません。ただし、もし $\phi_S(0) = 0$ となつておれば、 $\bar{\phi}_A(x)$ は函数の値が不連続ではなくなり、 $E_S \geq E_A$ が証明されます。すなわち、 $\phi_S(0) = 0$ なら $E_A = E_S$ です。これは限点に無限大のポテンシャル・バリアーがある場合に当るわけで、対称・反対称が縮退するのは当然でしょう。

3° Nケの粒子系

上の証明は、実は次元数、粒子数をふやした場合にも拡張することができます。

一般に、粒子が電荷をもち磁場がかかっている場合も考えて、Nケの粒子系のハミルトニアンが

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (i\nabla_i - \frac{e}{c} A(x_i))^2 + V(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (7)$$

と与えられたとしましょう。ポテンシャルVは x_1, x_2, \dots, x_N の交換について対称です。Vに translational symmetry は仮定しませんから、外力のポテンシャルがあつてもよく、また相互作用は二体力と限りません。

さて、このハミルトニアンで波動函数の対称性についての制限をせず^{とします。}に得られる最低エネルギーを E_0 、その波動函数を $\phi_0(x_1, x_2, \dots, x_N)$ の中に、その交換について ϕ_0 が対称にも反対称にもなっていないような対 (x_i, x_j) があれば、そのような対について ϕ_0 を対称化することは容易です。 $\phi_0(\dots x_i \dots x_j \dots) + \phi_0(\dots x_j \dots x_i \dots)$ をとればよろしいわけです。したがつて、最初から ϕ_0 には対称でも反対称でもない座標の対は含まれていないと仮定して一般性を失いません。

つぎに二体の時にやつたと同じように、 ϕ_0 から無理にすべての座標の交換について対称な函数 $\bar{\phi}_S(x_1, \dots, x_N)$ を作り出します。 ϕ_0 は、例えばそれを x_i の函数として見ますと、 $x_1 = x_i$ (x_i は x_1 と交換した時 ϕ_0 が反対称になる相手)を通る $\phi_0 = 0$ となる nodal plane をもち、その両側で符号を変えます。このような函数 ϕ_0 をその nodal plane の所で折り返して対称な函数 $\bar{\phi}_S$ を作るのですが、それにはつぎのようにします。 x_1, \dots, x_N がある値 x_1^0, \dots, x_N^0 をとる所で $\bar{\phi}_S = \phi_0$ と定義し、あとは x_1, \dots, x_N を連続的に変えていつて ϕ_0 を反対称にしている対が nodal plane を越える毎に ϕ_0 に (-1) をかけたものを $\bar{\phi}_S$ とします。

すなわち

$$\bar{\phi}_S(x_1, \dots, x_N) = (-1)^p \phi_0(x_1, \dots, x_N) \quad (8)$$

ただし、 p は N 個の座標を $x_1^0 \cdots x_N^0$ から $x_1 \cdots x_N$ まで連続的に変えた時、 ϕ_0 の nodal plane を横切る回数です。

磁場がない時は波動関数は実数にとることができます。そこで ϕ_0 を実数にとつたとしますと、 $\bar{\phi}_S$ はもつと簡単に

$$\bar{\phi}_S(x_1 \cdots x_N) = |\phi_0(x_1 \cdots x_N)| \quad (9)$$

としてかまいません。

(8) または (9) で定義された $\bar{\phi}_S$ は ϕ_0 の nodal plane の上で函数の値は 0 となり、plane に垂直な方向の一次微分は不連続となります。 $\bar{\phi}_S$ で H の期待値を計算しましょう。積分を nodal plane 以外の領域と、nodal plane の近傍領域 (nodal plane を含む体積 $\rightarrow 0$ の領域) とに分けますと、前者では $\bar{\phi}_S$ はいわば local に H の固有函数となつておりますので積分は E_0 となり、後者ではポテンシャル V をはさんだ項は消えて、

$$\begin{aligned} & \langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle = E_0 \\ & + \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \int \bar{\phi}_S^*(x_1 \cdots x_N) \left(i \nabla_i - \frac{e}{c} A(x_i) \right)^2 \bar{\phi}_S(x_1 \cdots x_N) dx_1 \cdots dx_N \quad (10) \end{aligned}$$

第二項の積分は nodal plane の近傍領域で行います。第二項の中で例えば $(i \nabla_i - \frac{e}{c} A(x_i))^2$ をはさんだ項を考えてみましょう。まず x_1 について積分しますと、singular になるのは $\bar{\phi}_S$ を nodal plane に垂直方向に二度微分したものです、それとともたかだか δ 函数を与えるだけです。しかしここでは $\bar{\phi}^*$ が 0 ですから、結局積分は消えて

$$\langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle = E_0 \quad (11)$$

が得られます。

一方、波動関数をすべての粒子の座標の交換について対称と制限した時の基底エネルギーを E_S としますと、変分原理により

$$\langle \bar{\phi}_S | H | \bar{\phi}_S \rangle \geq E_S \quad (12)$$

ところが、 E_0 は E_S よりもゆるい制限のもとでの最低エネルギーでしたから、

物性理論研究室

これまた変分原理により、

$$E_0 \leq E_S \quad (13)$$

$$\therefore E_0 = E_S \quad (14)$$

(14) の意味するのは、 ϕ_0 がはじめから対称な函数であつたか、あるいは対称な状態と、反対称なものを含む状態とが縮退しているか、どちらかであるということです。いずれにしても、ハミルトニアン(7)について定理は証明されました。

(7)では簡単のため相互作用は粒子の座標だけによると仮定しましたが、ここまで来れば、相互作用が粒子の速度による場合でもそれが電磁的相互作用がある場合のように二回微分の和で書けるのであれば、上の証明がそのまま拡張できるのは自明です。ハミルトニアンが三次以上の微分を含むと、上の証明は適用できなくなりますが、私たちがあつかう問題ではそんなことはまずありませんので、實際上定理は証明されたとしてよいかも知れません。

4° 応用例、応用してはいけない例

「例 1 ハミルトニアンがスピンによらず、また運動量の三次以上の項を含まぬならば、二ケのフェルミオン (スピン $\frac{1}{2}$) の基底状態は singlet である」
singlet では波動函数のスピン部分が反対称ですから座標部分是对称であり、triplet ではスピン部分是对称で座標部分が反対称です。ハミルトニアンがスピンによりにませんから、前節で証明した定理により、座標部分是对称な singlet が基底状態となります。この場合もちろん粒子は任意の外力のポテンシャルの中を運動していてもよく、相互作用は粒子の交換について対称でさえあれば、どんな形をしていてもかまいません。

「例 2 最外殻に二ケの電子をもつ原子、の基底状態 は singlet である。」
閉殻の電子の影響をポテンシャルにおきかえたとすれば、問題は例 1 に帰着して上のような結論になります。しかし、例えば最外殻が p 軌道の場合には、フントの規則によりますと基底状態は triplet になり、この結論は事実と反します。

悪いのはもちろん閉殻の電子をポテンシャルのもととだけ考えたことです。ただのポテンシャルであれば、その外側にできる一番エネルギーの低い一電子状態は 10 でも示したように s 軌道のはずです。しかしそれをとらずに原子の問題で p 軌道をとるというのは、 s は閉殻の電子が使用済みだったからでした。このように電子のとり得る波動函数に制限が加わりますと、とり得る函数は完全系をつくらなくなってしまう。そこでは定理の証明に使った変分原理はも早成り立たないのです。 2° , 3° で使った $\bar{\psi}_s$ のように singular な函数が、許される函数だけで展開できる保証はなく、(12) は一般に成り立ちません。特に p 軌道に二ヶつめるといった風に有限な函数空間の中だけで考えるとすれば、 $\bar{\psi}_s$ がその函数空間からはみ出ているのは自明でしょう。

同じような事情は固体のバンド電子を考える時にもおこります。固体内の電子を考える時、すべての電子を原子核からはがして、原子核のつくるポテンシャルの中を運動する多電子系として考えると、そのような系のハミルトニアンについて定理が成り立つのは明かです。しかしこれでは問題が非現実的すぎて、定理は何の役にも立ちません。そこで、一つのバンドに注目して、その中の電子の問題を考えるとしますと、私たちは制限された函数空間の中で考えることになりますので、 3° の証明は通用しなくなります。

5° ハミルトニアンが non-local な場合

上の例のように、波動函数を限られた完全系をなさぬ一体状態のみを素材として組立てることにした場合、このような一体状態を空間の点の様に見なせば問題をこれらの点がつくる discrete な空間で基底状態を求める問題と考えることができます。但し、その場合、ハミルトニアンはこれらの一体状態について一般に対角的ではありませんので、discrete な空間における non-local なハミルトニアンをあつからことになります。

固体で一つのバンドの中にある電子を考える時は、ベースにワニア函数をとりますと、電子がとり得る点は結晶の格子点となり、このような見方の意味は物理的にもハッキリします。この場合、運動エネルギーに当るハミルトニアンの一体部分は、電子を一つの格子点から他の格子点にうつす non-local なものとなり、相互作用の方も一般に non-local です。

物性理論研究室

一体部分が non-local だということは、その部分を対角比して一体のエネルギーを求めた時、その運動量依存性が単純な k^2 ではなくていろいろな場合がおこるということに現れてきます。いま、s バンドでエネルギーの一番低い一体の状態が p 重に縮退していたとしましょう。 p はモデル化された問題（例えば、transfer を最隣接格子点のみで考える）では $N^{\frac{1}{2}}$ (N は格子点の数) のオーダーになることもあります。粒子数 n が $n < p$ の場合を考えてみます。この時は相互作用がなければ、基底エネルギーはボーズ粒子の場合とフェルミ三粒子の δ 関数型、すなわち粒子が二ヶ同じ格子点にきた時にだけ作用するような反撥力が働いたとします。フェルミ粒子の場合は、もともとパウリ原理で同じ格子点に二ヶの粒子は来れないのですから、このような相互作用があつてもなくても同じで、基底エネルギーは free の場合と変わりません。ボーズ粒子の場合は、このような相互作用によつても状態は変わり、基底エネルギーも変化します。その変化の向きは、 P で証明した lemma から明かなように正になります。すなわち、この場合はボーズ系の基底エネルギーはり上になります。

この例からわかりますように、ハミルトニアンが non-local ですと定理は一般には成り立ちません。しかし、non-local であつても成り立つ場合もまた沢山ありますから、おそらくハミルトニアンに対する何か条件があつて、その条件がみたされれば定理は成り立つということになっているのであらうと思われます。それでは、その条件とは一体どんなものであるのか、いまの私たちは答をもつておりません。

以上、私たちがやりました議論は、どこか教科書にでもものつているわかりきつた事なのではないでしょうか？文献など御存知の方がありましたら、お教えいただければ幸いです。