

非縮退基底状態における波動関数 node の発現機構  
(室蘭工大) ○太田勝久

Nodes of wave functions in non-degenerated ground states  
(Muroran Institute of Tech.) ○Katsuhisa Ohta

[1] 序： Sturm-Liouville 型微分方程式の解の独立性から、1次元系定常状態シュレディンガー方程式の非縮退基底状態波動関数は nodeless であることが数学的に<sup>1</sup>、また一般多次元系では Cohen-Feynman による物理的直観<sup>2,3</sup>に基づいて証明されている。しかしその反例として1次元水素原子の基底状態解において波動関数に node が出現する事も議論されている<sup>4</sup>。また量子化学 LCAO-HF 計算による数値的研究 (STO-3G, 6-31G, DZV/ Li<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>)<sup>5</sup>においても、内殻を主とする最低エネルギー分子軌道に node が出現している。内殻軌道における node の出現自体は化学的には trivial な現象とも捉えられるが、多次元量子力学系における非縮退基底状態での波動関数 node 発現例の1つと理解すると興味深い。本研究ではこれら多次元波動関数に node が出現する機構を理論的に明らかにし、また素朴な物理的直観による証明の破綻理由も明らかにする。

[2] Cohen-Feynman による物理的直観による証明<sup>2,3</sup>： Fig. 1(a) の様に node が存在する波動関数  $\Psi$  を考える。今、この  $\Psi$  を node の位置 (\*) で座標軸に対して反転させる Fig. 1(b)。新しく出来た波動関数においても  $(\nabla\Psi)^2$ ,  $\Psi^2$  は不変であるのでエネルギー期待値は同じである。そこで、node 位置で局所的に波動関数の smoothing Fig. 1(c) を行うと、運動エネルギーが減少し、変分的によりエネルギーの低い波動関数を作成できる。従って基底状態波動関数は nodeless となる。

[3] 非縮退基底状態における波動関数 node の発現機構： LCAO-HF 計算による数値的研究で出現した波動関数 node は、以下に示す様に多電子効果や変分パラメータに起因するものではなかった。

[3-1] LCAO-HF 量子化学計算における波動関数 node の発現解析： 等核2原子分子1電子系波動関数を  $\sigma = \frac{|a\rangle+|b\rangle}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}$ ,  $\sigma^* = \frac{-|a\rangle+|b\rangle}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}$  と構成する。この時、基底間の重なり積分  $S_{ab}$  の1次のオーダーまで、 $\varepsilon_{\sigma^*} - \varepsilon_{\sigma} \approx -2(H_{ab} - S_{ab}H_{aa})$  が成立する。従って、一般に基底関数系  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  の局所性が  $\left|\frac{H_{ab}}{S_{ab}}\right| < |H_{aa}|$  と相互作用を凌駕するほど大きい場合は(超局所性)、基底状態波動関数に node が出現しうる。また、系の対称性 ( $D_{\infty h}$ ) が必須条件で無いことも容易に示せる。

[3-2] Cohen-Feynman による物理的直観による証明の破綻： 今、簡単な1次元 Gauss 基底展開での波動関数  $\Psi_{\sigma}(x) = c_{\sigma}e^{-\alpha(x-A)^2} + c_{\sigma^*}e^{-\alpha(x+A)^2}$ ,  $\Psi_{\sigma^*}(x) = c_{\sigma^*}e^{-\alpha(x-A)^2} - c_{\sigma}e^{-\alpha(x+A)^2}$  という解析的モデルを用いて、基底状態における node の出現を検討する。まず Local energy  $\mathcal{E}_{\sigma}^{Loc}(x) := \frac{\hat{H}(x)\Psi_{\sigma}(x)}{\Psi_{\sigma}(x)} = \frac{\hat{T}(x)\Psi_{\sigma}(x)}{\Psi_{\sigma}(x)} + \hat{V}(x)$  を用いた解析では、ポテンシャル項  $V(x) = \left(-\frac{Z}{|x-A|} - \frac{Z}{|x+A|}\right)$  部分はキャンセルして運動エネルギー項の差のみとなり  $\mathcal{E}_{\sigma^*}^{Loc}(x) - \mathcal{E}_{\sigma}^{Loc}(x) \propto \left(\frac{x}{e^{-2\alpha(x-A)^2} - e^{-2\alpha(x+A)^2}}\right) > 0$ 。従ってエネルギー

反転は生じない。しかし Energy density analysis では、 $\mathcal{E}_{\sigma^*}^{Eden}(x) - \mathcal{E}_{\sigma}^{Eden}(x) = \frac{\Psi_{\sigma^*}(x)\hat{H}(x)\Psi_{\sigma^*}(x)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_{\sigma^*}^2(x)dx} -$

$\frac{\Psi_{\sigma}(x)\hat{H}(x)\Psi_{\sigma}(x)}{\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_{\sigma}^2(x)dx}$  にポテンシャル項の差も残存する。その結果を Fig. 2 の  $\rho_{\sigma^*}(x) - \rho_{\sigma}(x)$  と共に Fig. 3

に示した。超局所性 ( $\alpha = \text{ALP} = 1.0, 2.0, 3.0$ ) を持つ系では、Fig. 1(c) の様に node 近傍 ( $x = 0$ ) で若干の density 増加  $\delta\rho$  を伴った smoothing により運動エネルギーを減少させても、特異点 ( $x = \pm A$ ) 近傍では  $(-\delta\rho) \times V(x)$  でポテンシャルエネルギーの急激な増大を伴い、結果的に全エネルギー期待値は増大する。従って、特異点等の超局所性を持った系では非縮退基底状態の波動関数に node が出現し得る。

[4] 参考文献：

<sup>1</sup> A. Messiah, *Quantum Mechanics, Vol. I* (North-Holland, Amsterdam, 1967).

<sup>2</sup> Appendix A, in the Ph. D. Thesis by M. Cohen, *The energy spectrum of the excitations in liquid helium* (Caltech, CA, 1956).

<sup>3</sup> R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Addison-Wesley, MA, 1998).

<sup>4</sup> R. Loudon, *Am. J. Phys.* **27**, 649 (1959).

<sup>5</sup> T. Koga, K. Ohta, and K. Nitta, *J. Chem. Phys.* **90**, 7313 (1989).

Figure 1: Cohen-Feynman: Intuitive Derivation<sup>2,3</sup>.

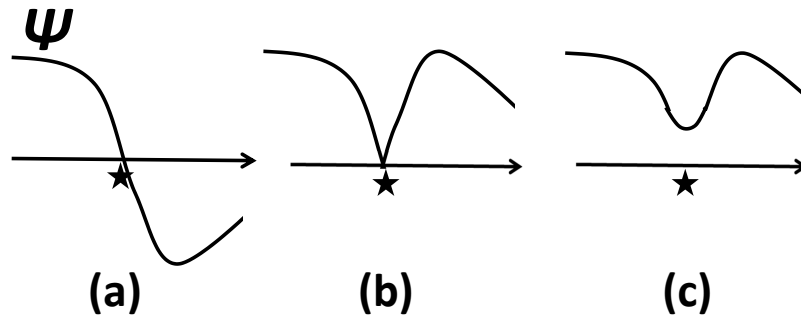


Figure 2: Density difference  $\rho_{\sigma^*}(x) - \rho_{\sigma}(x)$ :  $A = 1.0$  and  $Z = 5.0$ .

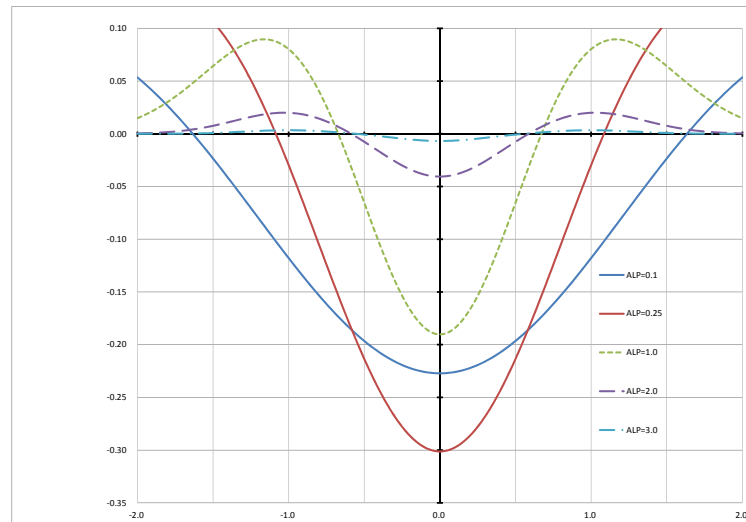


Figure 3: Energy density difference  $\mathcal{E}_{\sigma^*}^{Eden}(x) - \mathcal{E}_{\sigma}^{Eden}(x)$ :  $A = 1.0$  and  $Z = 5.0$ .

