第 3 章

量子力学の作用素論：自己共役性とスペクトル

★★★ 最重要 第 4〜6 章のすべての近似が「何の近似か」を決める土台。ここが無いと上界も収束も語れない

多電子原子・分子のシュレディンガー方程式は解析的には解けない。それでも、解けない方程式について「解が存在するか」「時間発展は一意に決まるか」「基底エネルギーは有限か」「束縛状態はいくつあるか」は定理として答えられる。物理の教科書は、ハミルトニアンを「エルミートな演算子」と呼び、その固有値をエネルギー準位と呼んで先へ進む。この章では、その一歩の裏にある数学（無限次元の作用素論）を原理から組み立て、原子・分子のハミルトニアン

$$H = \sum_{i=1}^{N}\Big(-\frac{1}{2}\Delta_i\Big) - \sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{K}\frac{Z_k}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{R}_k|} + \sum_{1\le i<j\le N}\frac{1}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|} \tag{3.1}$$

について何が保証されているかを示す。単位は原子単位（$\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$、エネルギーは hartree）で、原子核の位置 $\boldsymbol{R}_k$ は固定する（原子核を止めてよい理由は第 7 章の Born–Oppenheimer 近似で扱う）。

この章で得る結論を先に書いておく。(i) H は自己共役であり、時間発展 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}$ が一意に決まる（加藤の定理）。(ii) H は下に有界であり、基底エネルギーが $-\infty$ に落ちない。(iii) H のスペクトルは、孤立した固有値の集まり（離散スペクトル）と、ある閾値から上の連続的な部分（真性スペクトル）に分かれ、その閾値は「電子を 1 個無限遠へ飛ばした系の基底エネルギー」である（HVZ 定理）。(iv) 閾値より下の固有値は min-max 原理で特徴づけられ、それが第 4 章の Rayleigh–Ritz 法の上界の根拠になる。

3.1 ヒルベルト空間と非有界作用素

★★★ 最重要 「ハミルトニアンは全空間では定義できない」が以降すべての出発点

3.1.1 波動関数の住む空間

定義 3.1（ヒルベルト空間・L^2 空間）. 複素ベクトル空間 $\mathcal{H}$ に内積 $\langle\phi,\psi\rangle$（第 1 引数について反線形、第 2 引数について線形）が与えられ、ノルム $\|\psi\| = \langle\psi,\psi\rangle^{1/2}$ について**完備**（コーシー列が必ず $\mathcal{H}$ の中に極限をもつ）であるとき、$\mathcal{H}$ を**ヒルベルト空間**という。代表例は

$$L^2(\mathbb{R}^d) = \Big\{\psi:\mathbb{R}^d\to\mathbb{C}\;\Big|\;\int_{\mathbb{R}^d}|\psi(\boldsymbol{x})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}<\infty\Big\},\qquad \langle\phi,\psi\rangle = \int\overline{\phi(\boldsymbol{x})}\,\psi(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$$

である（ほとんど至る所で等しい関数は同一視する）。

物理での $\langle\phi|\psi\rangle$ がこの $\langle\phi,\psi\rangle$ である。名前は D. Hilbert に由来する。完備性を要求する理由は、近似列（基底を増やした試行関数の列など）がコーシー列になったとき、その極限が空間の外へ逃げないことを保証するためである。第 4 章の「基底を増やすと真の解に収束する」という主張は、極限が $\mathcal{H}$ の中にあることを前提にしている。

N 電子系（スピンを無視）の波動関数は $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ の元である。電子はフェルミ粒子なので、物理的に許されるのは反対称な関数からなる部分空間 $\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3)$ だが、以下の議論の大部分は反対称性に依らずに成り立つので、必要なところでだけ注意する。

3.1.2 有界作用素と非有界作用素

定義 3.2 (有界作用素)**.** 線形写像 $A:\mathcal{H}\to\mathcal{H}$ が、ある定数 C について全ての $\psi\in\mathcal{H}$ で $\|A\psi\|\le C\|\psi\|$ を満たすとき、A を**有界作用素**といい、そのような C の下限を作用素ノルム $\|A\|$ と書く。

有界作用素は「入力を高々 C 倍にしか引き伸ばさない」写像であり、有限次元の行列はすべて有界である。ところが量子力学の基本的な作用素は有界でない。

例（位置と運動量は有界でない） $L^2(\mathbb{R})$ で位置作用素 $(X\psi)(x)=x\psi(x)$ を考える。区間 $[n,n+1]$ の指示関数を ψ_n とすると $\|\psi_n\|=1$ であり、$\|X\psi_n\|^2=\int_n^{n+1}x^2\,\mathrm{d}x\ge n^2$ となる。n は任意なので、$\|X\psi\|\le C\|\psi\|$ を満たす C は存在しない。
運動量 $P=-\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ についても、滑らかで台がコンパクトな ϕ（$\|\phi\|=1$）を一つ固定し、$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi(x)$ とすると $\|\psi_k\|=1$、$P\psi_k=k\psi_k-\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\phi'$ なので $\|P\psi_k\|\ge|k|-\|\phi'\|\to\infty$（$k\to\infty$）。速く振動する波ほど運動量は大きく、その上限は無い。

さらに、X や P は L^2 の**全ての**元に作用させることすらできない。例えば $\psi(x)=1/(1+|x|)$ は $L^2(\mathbb{R})$ の元だが、$x\psi(x)$ は $|x|\to\infty$ で 1 に近づくので L^2 に入らない。滑らかでない L^2 関数（指示関数など）には L^2 の意味での微分が存在しない。したがって作用素は「どの関数に作用させるか」という集合とセットでしか定義できない。

定義 3.3 (作用素と定義域)**.** $\mathcal{H}$ 上の**作用素** A とは、部分空間 $\mathcal{D}(A)\subset\mathcal{H}$（**定義域**）と線形写像 $A:\mathcal{D}(A)\to\mathcal{H}$ の組である。$\mathcal{D}(A)$ が $\mathcal{H}$ で稠密（任意の $\psi\in\mathcal{H}$ にいくらでも近い元が $\mathcal{D}(A)$ にある）であるものだけを扱う。二つの作用素は、定義域と作用の両方が一致するときに限り等しい。$\mathcal{D}(A)\subset\mathcal{D}(B)$ かつ $\mathcal{D}(A)$ 上で $A=B$ のとき B を A の**拡大**といい $A\subset B$ と書く。

「定義域が違えば別の作用素」という約束は形式的に見えるが、次節で示すとおり定義域の違いは境界条件の違い、すなわち物理の違いそのものである。

定理 3.4 (Hellinger–Toeplitz ★補強)**.** $\mathcal{D}(A)=\mathcal{H}$ で、全ての $\phi,\psi\in\mathcal{H}$ について $\langle\phi,A\psi\rangle=\langle A\phi,\psi\rangle$ を満たす作用素 A は有界である。

証明は閉グラフ定理（関数解析の基本定理の一つ）を使うので省略するが、主張の意味ははっきりしている。物理で「エルミート」と呼ばれる性質（期待値が実数）をもち、しかも有界でない作用素（運動量・ハミルトニアン）は、**必ず**全空間より狭い定義域をもつ。定義域の問題は避けられない。

3.1.3 ソボレフ空間：微分が 2 乗可積分な関数

ハミルトニアンの定義域を書くために、微分の大きさをフーリエ変換で測る。$\hat\psi(\boldsymbol{k})=(2\pi)^{-d/2}\int\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\psi(\boldsymbol{x})\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ とすると、Plancherel の定理により $\|\hat\psi\|=\|\psi\|$ であり、微分 ∂_j は $\mathrm{i}k_j$ を掛ける操作に変わる。

定義 3.5 (ソボレフ空間 H^1, H^2)**.**

$$H^1(\mathbb{R}^d)=\{\psi\in L^2:\ |\boldsymbol{k}|\hat\psi\in L^2\},\qquad H^2(\mathbb{R}^d)=\{\psi\in L^2:\ |\boldsymbol{k}|^2\hat\psi\in L^2\}.$$

$\psi\in H^1$ なら $\|\nabla\psi\|^2=\int|\boldsymbol{k}|^2|\hat\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$、$\psi\in H^2$ なら $\|\Delta\psi\|^2=\int|\boldsymbol{k}|^4|\hat\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ で、これらは「弱い意味の微分」（部分積分で定義した微分）のノルムに一致する。

名前は S. L. Sobolev に由来する。H^1 は「運動エネルギーが有限な波動関数」の空間、H^2 は「ハミルトニアンを作用させた結果がまた 2 乗可積分になる」空間と読める。よくある誤解は「H^1 の関数は連続」というもので、3 次元では H^1 の関数が原点で発散してもよい（例：$|\boldsymbol{x}|^{-1/4}\mathrm{e}^{-|\boldsymbol{x}|}$ は $H^1(\mathbb{R}^3)$ に入る）。運動エネルギーの有限性は各点の値を縛らない。

自由粒子のハミルトニアン $H_0 = -\frac{1}{2}\Delta$ を $\mathcal{D}(H_0) = H^2(\mathbb{R}^d)$ で定義すると、フーリエ変換で H_0 は「$|\boldsymbol{k}|^2/2$ を掛ける」作用素に移る。以下ではこの対応を何度も使う。

3.2 対称作用素と自己共役作用素

★★★ 最重要 「エルミートなら十分」という直観がどこで足りないかを、定義域の言葉で特定する

3.2.1 共役作用素・対称・自己共役

定義 3.6 (共役作用素)**.** 稠密な定義域をもつ作用素 A について、$\phi \in \mathcal{H}$ で「ある $\eta \in \mathcal{H}$ が存在して全ての $\psi \in \mathcal{D}(A)$ で $\langle \phi,\, A\psi\rangle = \langle \eta,\, \psi\rangle$」となるもの全体を $\mathcal{D}(A^*)$ とし、$A^*\phi = \eta$ と定める。A^* を A の**共役作用素**という。

$\mathcal{D}(A)$ が稠密なので η は一意に決まる。A^* の定義域は「A と内積をとって部分積分できる相手」の全体であり、$\mathcal{D}(A)$ を狭くするほど条件が緩くなって $\mathcal{D}(A^*)$ は広がる。この逆向きの関係が以下の議論の要である。

定義 3.7 (対称作用素・自己共役作用素)**.** A が**対称**であるとは、全ての $\phi, \psi \in \mathcal{D}(A)$ で $\langle \phi,\, A\psi\rangle = \langle A\phi,\, \psi\rangle$ が成り立つこと、すなわち $A \subset A^*$ であることをいう。$A = A^*$（定義域まで一致）のとき**自己共役**という。

物理の「エルミート」は通常「対称」の意味で使われている。対称性は期待値 $\langle \psi,\, A\psi\rangle$ が実数であることを保証するが、それだけでは足りない。対称な A では $\mathcal{D}(A^*)$ が $\mathcal{D}(A)$ より真に広いことがあり、そのとき A には「余分な境界条件の自由度」が残っている。自己共役とは、その自由度を一つに決め切った状態である。

3.2.2 区間上の運動量：境界条件が作用素を決める

$\mathcal{H} = L^2(0,1)$ で $P = -\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ を考える。部分積分で

$$\langle \phi,\, P\psi\rangle - \langle P\phi,\, \psi\rangle = -\mathrm{i}\int_0^1 \bigl(\bar\phi\psi' + \bar\phi'\psi\bigr)\,\mathrm{d}x = -\mathrm{i}\bigl[\bar\phi(1)\psi(1) - \bar\phi(0)\psi(0)\bigr] \tag{3.2}$$

となる。右辺の境界項が消えるかどうかが、定義域の選び方で決まる。

- $\mathcal{D}(P_{\min}) = \{\psi \in H^1(0,1) : \psi(0) = \psi(1) = 0\}$ とすると、$P_{\min}$ は対称である。共役 $P_{\min}^*$ は、相手の ψ が両端で消えているので境界項が ϕ に条件を課さず、$\mathcal{D}(P_{\min}^*) = H^1(0,1)$（境界条件なし）となる。$\mathcal{D}(P_{\min}) \subsetneq \mathcal{D}(P_{\min}^*)$ なので $P_{\min}$ は対称だが自己共役ではない。
- $\theta \in [0, 2\pi)$ を一つ選び、$\mathcal{D}(P_\theta) = \{\psi \in H^1(0,1) : \psi(1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\psi(0)\}$ とする。ϕ, ψ が同じ条件を満たせば $\bar\phi(1)\psi(1) = |\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}|^2\bar\phi(0)\psi(0) = \bar\phi(0)\psi(0)$ で境界項は消える。逆に $\phi \in \mathcal{D}(P_\theta^*)$ なら、$\psi(0) \neq 0$ の $\psi \in \mathcal{D}(P_\theta)$ を入れて境界項が消えることから $\phi(1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\phi(0)$ が従う。よって $P_\theta = P_\theta^*$ は自己共役である。

P_θ は θ ごとに別の作用素であり、固有値も違う。$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$ が $\mathcal{D}(P_\theta)$ に入る条件は $\mathrm{e}^{\mathrm{i}k} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$ なので、

$$\sigma(P_\theta) = \{\theta + 2\pi n :\ n \in \mathbb{Z}\}. \tag{3.3}$$

物理的には、θ は環状の導線を貫く磁束（Aharonov–Bohm 位相）や、周期系の Bloch 波数に当たる。同じ微分記号 $-\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ でも、境界条件という定義域の情報が違えば測定値の集合が違う。一方 $P_{\min}$ のスペクトルは複素平面全体になる（例題 3.1）。これは「対称なのに実スペクトルをもたない」作用素の具体例である。

3.2.3 自己共役性の判定法と、それが要る理由

定理 3.8 (自己共役性の基本判定法 ★★ 重要)**.** A を対称作用素とする。$\mathrm{Ran}(A+\mathrm{i}) = \mathrm{Ran}(A-\mathrm{i}) = \mathcal{H}$ ならば A は自己共役である。逆に A が自己共役なら、全ての実数 $\mu \neq 0$ について $A - \mathrm{i}\mu$ は $\mathcal{D}(A)$ から $\mathcal{H}$ への全単射で、$\|(A-\mathrm{i}\mu)^{-1}\| \leq 1/|\mu|$ を満たす。

証明. 前半を示す。$A \subset A^*$ なので $\mathcal{D}(A^*) \subset \mathcal{D}(A)$ を言えばよい。$\psi \in \mathcal{D}(A^*)$ をとる。$\mathrm{Ran}(A-\mathrm{i}) = \mathcal{H}$ より、$(A-\mathrm{i})\phi = (A^*-\mathrm{i})\psi$ を満たす $\phi \in \mathcal{D}(A)$ がある。$A \subset A^*$ だから $(A^*-\mathrm{i})(\psi-\phi) = 0$。任意の $\chi \in \mathcal{D}(A)$ について $\langle (A+\mathrm{i})\chi,\, \psi-\phi\rangle = \langle \chi,\, (A^*-\mathrm{i})(\psi-\phi)\rangle = 0$ であり、$\mathrm{Ran}(A+\mathrm{i}) = \mathcal{H}$ なので $\psi-\phi$ は $\mathcal{H}$ の全ての元と直交する。よって $\psi = \phi \in \mathcal{D}(A)$。
後半のうちノルムの評価を示す。対称な A と $\psi \in \mathcal{D}(A)$ について、$\langle \psi,\, A\psi\rangle$ が実数であることから交差項が打ち消し合い、

$$\|(A-\mathrm{i}\mu)\psi\|^2 = \|A\psi\|^2 + \mu^2\|\psi\|^2 \tag{3.4}$$

となる。よって $A-\mathrm{i}\mu$ は単射で、逆写像のノルムは $1/|\mu|$ 以下。全射であることは、$\mathrm{Ran}(A-\mathrm{i}\mu)$ が閉じていること（自己共役作用素は**閉作用素**、すなわち $\psi_n \to \psi$ かつ $A\psi_n \to \eta$ なら $\psi \in \mathcal{D}(A)$, $A\psi = \eta$ を満たし、これと (3.4) から従う）と、その直交補空間が $\mathrm{Ker}(A^*+\mathrm{i}\mu) = \mathrm{Ker}(A+\mathrm{i}\mu) = \{0\}$ であることから従う（$A\psi = -\mathrm{i}\mu\psi$ なら $\langle \psi,\, A\psi\rangle = -\mathrm{i}\mu\|\psi\|^2$ が実数なので $\psi = 0$）。 □

$P_{\min}$ で判定法が破れる様子を見ると意味がよく分かる。$\mathrm{Ran}(P_{\min}-\mathrm{i})$ の直交補空間は $\mathrm{Ker}(P_{\min}^*+\mathrm{i})$、すなわち $-\mathrm{i}\phi' = -\mathrm{i}\phi$ の解 $\phi = \mathrm{e}^{x}$ が張る 1 次元空間である。同様に $\mathrm{Ker}(P_{\min}^*-\mathrm{i})$ は e^{-x} が張る。この二つの次元 $(1,1)$ を**不足指数**といい、それが等しいことが自己共役拡大の存在条件、その間のユニタリ写像（ここでは位相 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$ 一つ）が拡大の自由度に当たる（von Neumann の拡大理論）。

自己共役性が必要な理由は、次の二つの定理に集約される。

定理 3.9 (スペクトル定理（乗算作用素形） ★★★ 最重要)**.** A を自己共役作用素とする。ある測度空間 (M,μ)、実数値関数 $a : M \to \mathbb{R}$、ユニタリ写像 $U : \mathcal{H} \to L^2(M,\mu)$ が存在して、UAU^{-1} は「a を掛ける」作用素になる（定義域は $a\cdot f \in L^2$ となる f 全体）。

$-\frac{1}{2}\Delta$ ではフーリエ変換が U、$a(\boldsymbol{k}) = |\boldsymbol{k}|^2/2$ である。一般の自己共役作用素も、適切な「座標変換」で実数値関数の掛け算に直せるというのがこの定理の内容であり、有限次元の「エルミート行列はユニタリ行列で実対角化できる」の無限次元版である。これにより関数 $f(A)$（$f(a)$ を掛ける作用素）が定義でき、特に区間 Ω の指示関数から**スペクトル射影** $P_\Omega(A) = \mathbb{1}_\Omega(A)$、指数関数から $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tA}$ が作れる。対称だが自己共役でない作用素にはこの定理が成り立たず、$P_{\min}$ のようにスペクトルが実数に収まらないこともある。

定義 3.10 (スペクトル)**.** $A-\lambda$ が $\mathcal{D}(A)$ から $\mathcal{H}$ への全単射で逆写像が有界になる $\lambda \in \mathbb{C}$ の集合を**レゾルベント集合**、その補集合を**スペクトル** $\sigma(A)$ という。

自己共役作用素では、判定法の後半を $A - \mathrm{Re}\,\lambda$ に適用して $\sigma(A) \subset \mathbb{R}$ が従い、スペクトル定理の表示では $\sigma(A)$ は関数 a の「本質的な値域」に一致する。固有値は $\sigma(A)$ の一部にすぎず、$-\frac{1}{2}\Delta$ のスペクトル $[0,\infty)$ には固有値が一つも無い（$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}$ は L^2 に入らない）。

定理 3.11 (Stone の定理 ★★★ 最重要)**.** H を自己共役作用素とすると、$U(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}tH}$ はユニタリ作用素の族で $U(t+s) = U(t)U(s)$ を満たし、強連続（各 ψ について $t \mapsto U(t)\psi$ が連続）であり、$\psi \in \mathcal{D}(H)$ なら $\mathrm{i}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U(t)\psi = HU(t)\psi$ が成り立つ。逆に、強連続な *1* パラメータ・ユニタリ群 $U(t)$ は、ちょうど一つの自己共役作用素 H によって $U(t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}tH}$ と書ける。

前半はスペクトル定理から直ちに従う（掛け算作用素 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ta}$ は絶対値 1 の関数を掛けるのでユニタリ）。さらに、シュレディンガー方程式の解の一意性もここから出る。$\psi(t) \in \mathcal{D}(H)$ が $\mathrm{i}\dot\psi = H\psi$ を満たすとき、$\chi(t) = U(-t)\psi(t)$ を微分すると $\dot\chi = U(-t)(\mathrm{i}H\psi - \mathrm{i}H\psi) = 0$ なので χ は一定、すなわち $\psi(t) = U(t)\psi(0)$ である。

自己共役性が物理に対応するもの

Stone の定理は「確率を保存する時間発展」と「自己共役なハミルトニアン」が一対一に対応することを言う。対称だが自己共役でない $P_{\min}$ を生成子に選ぶと、$\partial_t\psi = -\mathrm{i}P\psi = -\partial_x\psi$ は右向きの並進であり、波束が右端 $x=1$ に達した後どうなるかを方程式は決めていない。P_θ を選ぶことは「右端から出た波は位相 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}$ をかけて左端から戻る」という規則を指定することに当たり、そこで初めて時間発展が一意になる。自己共役性とは「境界（無限遠や特異点も含む）で確率がどう振る舞うか」を決め切ることである。

「エルミートなら十分」が外れる場面

滑らかで台がコンパクトな関数の上で対称な作用素は、物理で出会うほぼ全ての作用素がそうである。足りないのは次の場面である。(1) 区間・半直線・穴のあいた領域のように境界がある系（境界条件の選び方が物理を決める）。(2) ポテンシャルが特異な系。例えば 3 次元で $-\Delta - c/|\boldsymbol{x}|^2$ は c が大きいと自己共役拡大が一意に決まらず、さらに下に有界でもなくなる（第 3.4 節）。(3) 一点に集中した相互作用（δ ポテンシャル）。これは「原点を除いた直線上の $-\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$」の自己共役拡大の一つとして定義される（例題 3.5）。「エルミート」の確認は滑らかな関数での計算に閉じているので、これらの場面で何が起きるかを判定できない。

例題 3.1　区間上の運動量の自己共役拡大　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\mathcal{H} = L^2(0,1)$、$P_{\min} = -\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$、$\mathcal{D}(P_{\min}) = \{\psi \in H^1(0,1) : \psi(0) = \psi(1) = 0\}$ とする。

(1) 任意の $\lambda \in \mathbb{C}$ について $\lambda \in \sigma(P_{\min})$ であることを示せ。

(2) $\mathrm{Ker}(P_{\min}^* \mp \mathrm{i})$ を求め、不足指数が $(1,1)$ であることを確かめよ。

(3) 自己共役拡大 P_θ（$\psi(1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\psi(0)$）の固有値と規格化固有関数を求め、$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tP_\theta}$ が波動関数をどう動かすかを述べよ。

解答. **(1)** $\phi_\lambda(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\bar{\lambda}x}$ とおく。任意の $\psi \in \mathcal{D}(P_{\min})$ について、部分積分の境界項は ψ が両端で消えるので 0 で、$\langle \phi_\lambda, (P_{\min} - \lambda)\psi\rangle = \langle(-\mathrm{i}\phi_\lambda' - \bar{\lambda}\phi_\lambda), \psi\rangle = 0$（$-\mathrm{i}\phi_\lambda' = \bar{\lambda}\phi_\lambda$ による）。よって $\mathrm{Ran}(P_{\min} - \lambda)$ は 0 でない ϕ_λ と直交し、$P_{\min} - \lambda$ は全射でない。したがって $\lambda \in \sigma(P_{\min})$。スペクトルは $\mathbb{C}$ 全体である。
(2) $\mathcal{D}(P_{\min}^*) = H^1(0,1)$ で $P_{\min}^* = -\mathrm{i}\,\mathrm{d}/\mathrm{d}x$。$-\mathrm{i}\phi' = \mathrm{i}\phi$ の解は $\phi = c\,\mathrm{e}^{-x}$、$-\mathrm{i}\phi' = -\mathrm{i}\phi$ の解は $\phi = c\,\mathrm{e}^{x}$。いずれも $H^1(0,1)$ に入るので、$\mathrm{Ker}(P_{\min}^* - \mathrm{i}) = \mathrm{span}\{\mathrm{e}^{-x}\}$、$\mathrm{Ker}(P_{\min}^* + \mathrm{i}) = \mathrm{span}\{\mathrm{e}^{x}\}$ で、不足指数は $(1,1)$。等しいので自己共役拡大が存在し、拡大は二つの 1 次元空間の間のユニタリ写像（絶対値 1 の複素数一つ）でパラメータづけられる。これが θ である。
(3) $\psi = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$ が境界条件を満たす条件は $\mathrm{e}^{\mathrm{i}k} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$、すなわち $k_n = \theta + 2\pi n$（$n \in \mathbb{Z}$）。規格化固有関数は $e_n(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\theta+2\pi n)x}$ で、これらは $L^2(0,1)$ の正規直交基底をなす（$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta x}$ を掛けたフーリエ級数）。$\psi = \sum_n c_n e_n$ に対し $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tP_\theta}\psi = \sum_n c_n \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_n t} e_n$ で、$e_n(x-t) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_n t}e_n(x)$ だから $(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tP_\theta}\psi)(x) = \tilde{\psi}(x-t)$ である。ここで $\tilde{\psi}$ は ψ を「$\tilde{\psi}(x+1) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\tilde{\psi}(x)$」で実数全体へ延長したもの。波は右へ速さ 1 で進み、右端を出た部分は位相 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}$ を掛けられて左端から戻る。θ ごとに時間発展が違い、θ を決めない限り時間発展は決まらない（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.3　Hardy の不等式と Kato–Rellich の定理

★★★ 最重要　原子・分子のハミルトニアンが自己共役であることの証明。クーロン特異性が「弱い」ことの定量化

ハミルトニアン (3.1) は、自己共役な $H_0 = \sum_i(-\frac{1}{2}\Delta_i)$ に、原点（原子核・電子の衝突点）で発散するクーロンポテンシャル V を足したものである。V は有界作用素でないので、和が自己共役であ

る保証は自明でない。鍵は「V の特異性は運動エネルギーで抑え込める」という定量的な不等式で、その出発点が Hardy の不等式である。

3.3.1 Hardy の不等式

定理 3.12 (Hardy の不等式（3 次元）★★★ 最重要)**.** $\psi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ について

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\psi(\boldsymbol{x})|^2}{|\boldsymbol{x}|^2}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} \;\le\; 4\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\psi(\boldsymbol{x})|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}. \tag{3.5}$$

定数 4 はこれ以上小さくできない。

証明. 滑らかで台がコンパクトな ψ について示せば、H^1 の稠密性と両辺の連続性から一般の場合が従う。ベクトル場 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x}) = \boldsymbol{x}/|\boldsymbol{x}|^2$ を考える。$r = |\boldsymbol{x}|$ として $\nabla\cdot\boldsymbol{F} = \nabla\cdot(\boldsymbol{x}/r^2) = 3/r^2 - 2\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{x}/r^4 = 1/r^2$（3 次元で一般に $(d-2)/r^2$）。そこで

$$\int \frac{|\psi|^2}{r^2}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = \int |\psi|^2\,\nabla\cdot\boldsymbol{F}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = -\int \boldsymbol{F}\cdot\nabla|\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = -2\,\mathrm{Re}\int \frac{\boldsymbol{x}}{r^2}\cdot\bar{\psi}\,\nabla\psi\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}.$$

部分積分の境界項は、原点を半径 ε の球でくり抜いて評価すると $|\psi|^2|\boldsymbol{F}| \times (\text{面積}) \sim \varepsilon^{-1}\cdot\varepsilon^2 \to 0$ である。右辺を Cauchy–Schwarz の不等式で評価すると、$|\boldsymbol{x}/r^2| = 1/r$ より

$$\int \frac{|\psi|^2}{r^2} \;\le\; 2\Big(\int \frac{|\psi|^2}{r^2}\Big)^{1/2}\Big(\int |\nabla\psi|^2\Big)^{1/2}.$$

両辺を $(\int |\psi|^2/r^2)^{1/2}$ で割って 2 乗すれば (3.5) を得る。定数が最良であることは、$r^{-1/2}$ に近い関数で比が 1 に近づくこと（例題 3.2 と表 3.1）で分かる。 □

Hardy の不等式が言っていること

$|\psi|^2/r^2$ の積分が大きいのは、ψ が原点の近くに集中しているときである。ところが原点の近くの狭い領域に閉じ込めると、不確定性によって勾配が大きくなる。Hardy の不等式は「原点への集中の度合い」が「運動エネルギー」で上から抑えられることを、定数まで込めて述べた不確定性原理である。$\Delta x\,\Delta p \ge \frac{1}{2}$ という分散の不等式とは違い、平均からのずれではなく原点からの距離そのものを測っている点が、ポテンシャルの評価に使える理由である。

3.3.2 相対有界性：クーロンポテンシャルの相対限界は 0

定義 3.13 (相対有界)**.** 自己共役作用素 A と作用素 B について、$\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(B)$ で、ある $a, b \ge 0$ について

$$\|B\psi\| \le a\|A\psi\| + b\|\psi\| \qquad (\psi \in \mathcal{D}(A))$$

が成り立つとき、B は A に**相対有界**であるという。このような a の下限を**相対限界**という。

相対限界は「B の大きさのうち、A に比例する部分の係数」である。b はいくら大きくてもよく、問題は a のほうである。a が小さいことは、高エネルギー（$\|A\psi\|$ が大きい）の状態で B が A に比べて無視できることを意味する。

命題 3.14 (クーロンポテンシャルの相対限界は 0 ★★★ 最重要)**.** $L^2(\mathbb{R}^3)$ で $V(\boldsymbol{x}) = Z/|\boldsymbol{x}|$ とする。任意の $a > 0$ について、全ての $\psi \in H^2(\mathbb{R}^3)$ で

$$\|V\psi\| \le a\|\Delta\psi\| + \frac{Z^2}{a}\|\psi\|. \tag{3.6}$$

証明. Hardy の不等式より $\|V\psi\| = Z\|\psi/r\| \le 2Z\|\nabla\psi\|$。部分積分と Cauchy–Schwarz により $\|\nabla\psi\|^2 = \langle\psi, -\Delta\psi\rangle \le \|\psi\|\|\Delta\psi\|$。相加相乗平均 $\sqrt{uv} \le \eta u + v/(4\eta)$ $(\eta > 0)$ を $u = \|\Delta\psi\|$、$v = \|\psi\|$ に使うと $\|\nabla\psi\| \le \eta\|\Delta\psi\| + \|\psi\|/(4\eta)$。合わせて $\|V\psi\| \le 2Z\eta\|\Delta\psi\| + \frac{Z}{2\eta}\|\psi\|$。$a = 2Z\eta$ とおけば $Z/(2\eta) = Z^2/a$ となる（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。 □

a をいくら小さくしても成り立つ代わりに、$b = Z^2/a$ が大きくなる。物理的には、クーロンポテンシャルは「低エネルギーでは強いが、高エネルギー（短い波長）では運動エネルギーに比べて取るに足らない」ということである。$1/r$ は長さの -1 乗、運動エネルギーは -2 乗なので、短距離では運動エネルギーが必ず勝つ。次元の数え方としてはこれだけのことだが、それを定数つきの不等式にしたのが (3.6) である。

多電子系への拡張は次のとおりである。$L^2(\mathbb{R}^{3N})$ で $\boldsymbol{x}_i$ についての項 $Z/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{R}|$ は、他の変数を止めて $\boldsymbol{x}_i$ について (3.6) を使い、残りの変数で積分すれば $\|(Z/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{R}|)\psi\| \le a\|\Delta_i\psi\| + (Z^2/a)\|\psi\|$ を得る。フーリエ変換すると $|\boldsymbol{k}_i|^2 \le \sum_j |\boldsymbol{k}_j|^2$ なので $\|\Delta_i\psi\| \le \|\Delta\psi\|$（$\Delta = \sum_j \Delta_j$）。電子間反発 $1/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|$ は、相対座標 $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j$ と重心座標 $\boldsymbol{w} = (\boldsymbol{x}_i + \boldsymbol{x}_j)/2$ に変数変換すると $\boldsymbol{u}$ についての 1 体のクーロンポテンシャルになり、$\nabla_{\boldsymbol{u}} = (\nabla_i - \nabla_j)/2$ のフーリエ表示 $|(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j)/2|^2 \le (|\boldsymbol{k}_i|^2 + |\boldsymbol{k}_j|^2)/2$ から同じ形の評価が出る。有限個の項の和なので、(3.1) のポテンシャル部分全体 V も H_0 に対して相対限界 0 をもつ。

3.3.3 Kato–Rellich の定理と加藤の結果

定理 3.15 (Kato–Rellich ★★★ 最重要)**.** A を自己共役、B を対称作用素とし、$\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(B)$ かつある $a < 1$, $b \ge 0$ で $\|B\psi\| \le a\|A\psi\| + b\|\psi\|$（$\psi \in \mathcal{D}(A)$）とする。このとき $A + B$ は $\mathcal{D}(A)$ 上で自己共役である。さらに A が下に有界なら $A + B$ も下に有界である。

証明. $A + B$ が $\mathcal{D}(A)$ 上で対称であることは明らか。判定法（定理 3.8、$\pm\mathrm{i}$ を $\pm\mathrm{i}\mu$ に置き換えても同じ証明が通る）により、$\mu > 0$ を大きくとって $\mathrm{Ran}(A + B \mp \mathrm{i}\mu) = \mathcal{H}$ を示せばよい。A は自己共役なので $A - \mathrm{i}\mu$ は全単射で、(3.4) より $\|A(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\| \le 1$、$\|(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\| \le 1/\mu$。よって任意の ϕ について

$$\|B(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\phi\| \le a\|A(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\phi\| + b\|(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}\phi\| \le \Bigl(a + \frac{b}{\mu}\Bigr)\|\phi\|.$$

$\mu > b/(1 - a)$ なら $K = B(A - \mathrm{i}\mu)^{-1}$ は $\|K\| < 1$ を満たし、$1 + K$ は Neumann 級数 $\sum_n (-K)^n$ で逆をもつ。

$$A + B - \mathrm{i}\mu = (1 + K)(A - \mathrm{i}\mu)$$

の右辺は二つの全射の合成なので全射である。$+\mathrm{i}\mu$ も同様。下に有界性は第 3.4 節の後の注意で扱う。 □

定理 3.16 (加藤敏夫（1951） ★★★ 最重要)**.** 原子・分子のハミルトニアン (3.1) は $\mathcal{D}(H) = H^2(\mathbb{R}^{3N})$ 上で自己共役であり、下に有界である。反対称な関数の部分空間に制限しても同じことが成り立つ。

証明は、H_0 が H^2 上で自己共役（フーリエ変換で実数値関数 $\sum_i |\boldsymbol{k}_i|^2/2$ の掛け算になる）であることと、命題 3.14 の多電子版で $a < 1$ を選べることを、Kato–Rellich の定理に入れるだけである。反対称化は H と交換するので部分空間に制限しても自己共役性は保たれる。この結果が、量子化学の全ての計算に「計算している対象が数学的に存在する」という保証を与えている。しかも定義域は自由粒子と同じ H^2 であり、クーロン特異性は波動関数の正則性を 2 階微分の 2 乗可積分性の水準では落とさない。波動関数が原子核の位置で尖る（カスプをもつ）ことは、この H^2 の範囲に収まる現象である。カスプは第 4 章でガウス基底の収束が遅くなる理由として再び現れる。

例題 3.2　Hardy の不等式の具体的な関数での確認 ★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\mathbb{R}^3$ の球対称な関数 $\psi(\boldsymbol{x}) = f(r)$ について、比 $Q[f] = \dfrac{\int |\psi|^2/r^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{4\int |\nabla\psi|^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{x}}$ を考える（Hardy の不等式は

$Q \le 1$）。

(1) $f = \mathrm{e}^{-r}$ のとき Q を求めよ。

(2) $f = \mathrm{e}^{-r^2}$ のとき Q を求めよ。

(3) Q が 1 に近づくのは f がどのような形のときか。不等式の証明の等号条件から答えよ。

解答. 球対称なので $\int |\psi|^2/r^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 4\pi\int_0^\infty f^2\,\mathrm{d}r$、$\int |\nabla\psi|^2\,\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 4\pi\int_0^\infty f'^2 r^2\,\mathrm{d}r$。
(1) $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2r}\,\mathrm{d}r = \frac{1}{2}$、$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2r} r^2\,\mathrm{d}r = \frac{2}{2^3} = \frac{1}{4}$。よって $Q = \frac{1/2}{4\cdot 1/4} = \frac{1}{2}$。
(2) $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2r^2}\,\mathrm{d}r = \frac{1}{2}\sqrt{\pi/2}$。$f' = -2r\mathrm{e}^{-r^2}$ より $\int_0^\infty 4r^4\mathrm{e}^{-2r^2}\,\mathrm{d}r = 4\cdot\frac{3}{8\cdot 2^2}\sqrt{\pi/2} = \frac{3}{8}\sqrt{\pi/2}$（$\int_0^\infty r^4\mathrm{e}^{-\alpha r^2}\mathrm{d}r = \frac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\pi/\alpha}$ で $\alpha = 2$）。よって $Q = \frac{\frac{1}{2}\sqrt{\pi/2}}{4\cdot\frac{3}{8}\sqrt{\pi/2}} = \frac{1}{3}$。
(3) 証明で使った不等式は Cauchy–Schwarz だけなので、等号は $\nabla\psi$ と $(\boldsymbol{x}/r^2)\psi$ が比例するとき、すなわち $f' = -\frac{c}{r}f$ のときである。積分すると $f = r^{-c}$ で、Cauchy–Schwarz の両辺を一致させると $c = 1/2$ を得る。$f = r^{-1/2}$ は両辺の積分がどちらも対数発散して不等式の外にあるが、これを原点近傍と遠方で切り落とした関数、あるいは $f = (1+r^2)^{-s}$ で $s \downarrow \frac{1}{4}$ とした列で $Q \to 1$ になる（表 3.1。検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

表 3.1　$f = (1+r^2)^{-s}$ での Hardy の比 Q（数値積分）。$s \downarrow 1/4$ で最良定数 $Q = 1$ に近づく。

s	1	0.75	0.5	0.4	0.3	0.27	0.26
Q	0.500	0.556	0.667	0.750	0.889	0.951	0.974

3.4　下に有界であること：第一種の安定性

★★★ 最重要 「下に有界」でなければ変分原理も基底状態も意味を失う。原子が崩壊しない理由の数学的な形

3.4.1　水素型原子の正確な下界

命題 3.17 (水素型原子の下界 ★★★ 最重要)**.** $\psi \in H^1(\mathbb{R}^3)$ について

$$\left\langle \psi, \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}\right)\psi \right\rangle \;\ge\; -\frac{Z^2}{2}\|\psi\|^2 \tag{3.7}$$

が成り立ち、等号は $\psi = c\mathrm{e}^{-Zr}$ のときに限る。

証明. 完全平方 $\int|\nabla\psi + Z\hat{\boldsymbol{x}}\psi|^2\mathrm{d}\boldsymbol{x} \ge 0$（$\hat{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{x}/r$）を展開する。

$$0 \le \int|\nabla\psi|^2 + Z^2\int|\psi|^2 + 2Z\,\mathrm{Re}\int \hat{\boldsymbol{x}}\cdot\bar{\psi}\nabla\psi = \int|\nabla\psi|^2 + Z^2\int|\psi|^2 + Z\int \hat{\boldsymbol{x}}\cdot\nabla|\psi|^2.$$

最後の項を部分積分すると、$\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{x}} = 2/r$（3 次元）より $-Z\int|\psi|^2(2/r)$。したがって $\int|\nabla\psi|^2 - 2Z\int|\psi|^2/r \ge -Z^2\|\psi\|^2$ で、両辺を 2 で割れば (3.7)。等号は $\nabla\psi = -Z\hat{\boldsymbol{x}}\psi$、すなわち $\partial_r\psi = -Z\psi$ かつ角度方向の微分が 0 のときで、$\psi = c\mathrm{e}^{-Zr}$ に限る。 □

この証明は、不確定性原理による「$\Delta r \sim 1/Z$ だから $E \sim -Z^2$」という見積もりと違い、定数まで正確である。しかも等号を与える関数が L^2 に入るので、$-Z^2/2$ は実際に基底エネルギーである。(3.7) は、Hardy の不等式と同じく「完全平方が非負」という一手で出ている点に注意してほしい。変分法が試行関数から**上界**を出すのに対し、完全平方の方法は**下界**を出す。両者が一致すれば答えが確定する。

3.4.2 多電子系の下界

(3.1) の電子間反発は正なので捨てると H は小さくなる。核が K 個あるとき、運動エネルギーを $-\frac{1}{2}\Delta_i = \sum_{k=1}^{K}(-\frac{1}{2K}\Delta_i)$ と K 等分し、各片を一つの核への引力と組にする。$-\frac{1}{2K}\Delta - Z/r = \frac{1}{K}(-\frac{1}{2}\Delta - KZ/r)$ に (3.7) を使うと下界 $-\frac{1}{K}(KZ)^2/2 = -KZ^2/2$ を得るので、

$$H \;\geq\; -\frac{NK}{2}\sum_{k=1}^{K} Z_k^2 \tag{3.8}$$

(作用素の不等式 $A \geq c$ は全ての ψ で $\langle\psi, A\psi\rangle \geq c\|\psi\|^2$ の意味)。これは粗い評価だが、有限であることが重要である。このように H が有限の下界をもつことを**第一種の安定性**という。これに対し、下界が粒子数に比例すること（$E_0 \geq -CN$、物質がバルクとして安定であること）を**第二種の安定性**といい、証明には Pauli の排他原理が本質的に必要になる（Dyson と Lenard、のちに Lieb と Thirring による)。第二種の安定性は第 6 章の平均場極限で、エネルギーが粒子数に比例するというスケーリングの前提として使われる。

Kato–Rellich の定理からも下界が出る

$A \geq 0$ で $\|B\psi\| \leq a\|A\psi\| + b\|\psi\|$（$a < 1$）なら $A + B \geq -b/(1-a)$ である。実数 $\mu < 0$ について $\|A(A-\mu)^{-1}\| \leq 1$、$\|(A-\mu)^{-1}\| \leq 1/|\mu|$ なので、定理 3.15 の証明と同じ評価で $\|B(A-\mu)^{-1}\| \leq a + b/|\mu|$ となり、$\mu < -b/(1-a)$ では Neumann 級数で $A + B - \mu$ が逆をもつ。水素型原子に当てはめると、$\|(Z/r)\psi\| \leq a'\|H_0\psi\| + (2Z^2/a')\|\psi\|$（$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta$）から下界 $-2Z^2/\{a'(1-a')\}$ を得て、$a' = 1/2$ で最良の $-8Z^2$ になる。正しい値 $-Z^2/2$ の 16 倍も緩く、一般論の下界は存在を保証するだけで定量的ではない。原子・分子では (3.8) のほうが直接的である。

3.4.3 下に有界でない例と、変分原理が意味を失う理由

ポテンシャルを $1/r$ から $1/r^2$ に変えると事情が変わる。$\psi_\lambda(\boldsymbol{x}) = \lambda^{3/2}\psi(\lambda\boldsymbol{x})$ とスケールすると $\|\psi_\lambda\| = \|\psi\|$ のまま

$$\langle\psi_\lambda, -\Delta\psi_\lambda\rangle = \lambda^2\langle\psi, -\Delta\psi\rangle, \qquad \Big\langle\psi_\lambda, \frac{1}{r^2}\psi_\lambda\Big\rangle = \lambda^2\Big\langle\psi, \frac{1}{r^2}\psi\Big\rangle, \qquad \Big\langle\psi_\lambda, \frac{1}{r}\psi_\lambda\Big\rangle = \lambda\Big\langle\psi, \frac{1}{r}\psi\Big\rangle$$

となる。クーロンでは $\lambda \to \infty$（原点への収縮）で運動エネルギー $\propto \lambda^2$ がポテンシャル $\propto \lambda$ に勝つので、収縮すると損をする。これが原子が崩壊しない理由の数学的な形である。一方 $-\Delta - c/r^2$ では両者が同じ λ^2 で増えるので、一つでも $\langle\psi, (-\Delta - c/r^2)\psi\rangle < 0$ となる ψ があれば、$\lambda \to \infty$ でエネルギーは $-\infty$ に落ちる。Hardy の定数 4 が最良であることは「$c > 1/4$ ならそのような ψ がある」と同値なので、$-\Delta - c/r^2$ は $c \leq 1/4$ で下に有界、$c > 1/4$ で下に有界でない。これが古典力学の「中心への落下」に対応する量子力学の現象である。

下に有界でない H では、Rayleigh 商 $\langle\psi, H\psi\rangle/\|\psi\|^2$ の下限が $-\infty$ なので「基底状態」が存在せず、試行関数を改良するとエネルギーがいくらでも下がる。第 4 章の Rayleigh–Ritz 法は「下限に上から近づく」方法なので、下限が有限であることを前提にしている。原子・分子でこの前提が成り立つことを保証するのが (3.8) である。

例題 3.3　逆 2 乗ポテンシャルの崩壊とクーロンの安定性　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$\mathbb{R}^3$ で規格化された試行関数 $\psi_\alpha(\boldsymbol{x}) = (\alpha^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-\alpha r}$（$\alpha > 0$）を考える。

(1) $\langle\psi_\alpha, -\frac{1}{2}\Delta\psi_\alpha\rangle$、$\langle\psi_\alpha, r^{-1}\psi_\alpha\rangle$、$\langle\psi_\alpha, r^{-2}\psi_\alpha\rangle$ を求めよ。

(2) $H_c = -\frac{1}{2}\Delta - c/r^2$ について $\langle\psi_\alpha, H_c\psi_\alpha\rangle$ を求め、$c > 1/4$ なら $\alpha \to \infty$ で $-\infty$ に発散することを示せ。（この試行関数で発散を示せる範囲と、Hardy の最良定数から決まる真の境界 $c = 1/8$ を比較せよ。H_c では運動エネルギーに $\frac{1}{2}$ がついている点に注意。）

(3) $H = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ について $\langle\psi_\alpha, H\psi_\alpha\rangle$ を α について最小化せよ。

解答. **(1)** $\psi_\alpha' = -\alpha\psi_\alpha$ なので $\langle\psi_\alpha, -\tfrac12\Delta\psi_\alpha\rangle = \tfrac12\int|\nabla\psi_\alpha|^2 = \tfrac{\alpha^2}{2}$。$\langle\psi_\alpha, r^{-1}\psi_\alpha\rangle = \tfrac{\alpha^3}{\pi}4\pi\int_0^\infty r\mathrm{e}^{-2\alpha r}\mathrm{d}r = 4\alpha^3\cdot\tfrac{1}{4\alpha^2} = \alpha$。$\langle\psi_\alpha, r^{-2}\psi_\alpha\rangle = 4\alpha^3\int_0^\infty \mathrm{e}^{-2\alpha r}\mathrm{d}r = 2\alpha^2$。
(2) $\langle\psi_\alpha, H_c\psi_\alpha\rangle = \tfrac{\alpha^2}{2} - 2c\alpha^2 = \alpha^2\bigl(\tfrac12 - 2c\bigr)$。$c > 1/4$ で係数が負になり、$\alpha\to\infty$ で $-\infty$ に発散する。真の境界は、Hardy の不等式 $\int|\psi|^2/r^2 \le 4\int|\nabla\psi|^2$ を $\tfrac12\int|\nabla\psi|^2 \ge \tfrac18\int|\psi|^2/r^2$ と書き直して $c = 1/8$ である。この試行関数では Hardy の比 $Q = 1/2$（例題 3.2）なので、示せるのは $c > 1/4$ だけで、$1/8 < c \le 1/4$ の崩壊を見るには $r^{-1/2}$ に近い試行関数が必要になる。試行関数の選び方によって「見える」不安定性の範囲が変わる。
(3) $E(\alpha) = \tfrac{\alpha^2}{2} - Z\alpha$。$E'(\alpha) = \alpha - Z = 0$ より $\alpha = Z$、$E(Z) = -\tfrac{Z^2}{2}$。これは命題 3.17 の下界と一致するので、$-Z^2/2$ が正確な基底エネルギーである（$Z=1$ で $-1/2$。検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.5 スペクトルの分類と Weyl の判定法

★★★ 最重要 束縛状態（離散）と散乱状態（真性）を区別する言葉。近似が狙えるのは前者だけ

3.5.1 離散スペクトルと真性スペクトル

定義 3.18 (離散スペクトル・真性スペクトル)**.** 自己共役作用素 A のスペクトルのうち、孤立した点（近くに他のスペクトルが無い）であって、重複度（固有空間の次元）が有限な固有値の全体を**離散スペクトル** $\sigma_{\mathrm{disc}}(A)$ という。残り $\sigma_{\mathrm{ess}}(A) = \sigma(A)\setminus\sigma_{\mathrm{disc}}(A)$ を**真性スペクトル**（本質的スペクトル）という。

真性スペクトルには三種類のものが入る。(i) 連続スペクトル（$-\tfrac12\Delta$ の $[0,\infty)$ のように固有値でない点の連続体）、(ii) 無限重に縮退した固有値、(iii) 固有値の集積点（水素原子の 0）。名前の「真性」は、後で述べるように有限次元の摂動やコンパクトな摂動で動かない「作用素の本質的な部分」という意味である。よくある誤解は「真性スペクトル＝連続スペクトル」というもので、(ii) と (iii) のように固有値やその集積点も真性スペクトルに入る。物理の言葉では、離散スペクトルは**束縛状態**、真性スペクトルは**電離・散乱の始まる領域**である。

3.5.2 Weyl の判定法

スペクトルを固有値方程式なしで捉える道具が Weyl の判定法である。固有関数が L^2 に無くても、「ほぼ固有関数」の列があればよい。

定理 3.19 (Weyl の判定法 ★★★ 最重要)**.** A を自己共役作用素、$\lambda\in\mathbb{R}$ とする。

(a) $\lambda\in\sigma(A) \iff \|\psi_n\| = 1$、$\|(A-\lambda)\psi_n\|\to 0$ を満たす列 $\psi_n\in\mathcal{D}(A)$（Weyl 列）が存在する。

(b) $\lambda\in\sigma_{\mathrm{ess}}(A) \iff$ *Weyl* 列を正規直交系に選べる（同値な条件として、$\psi_n \rightharpoonup 0$、すなわち全ての χ で $\langle\chi,\psi_n\rangle\to 0$ となるように選べる）。

証明. (a) $\Leftarrow$：λ がレゾルベント集合にあれば $1 = \|\psi_n\| \le \|(A-\lambda)^{-1}\|\,\|(A-\lambda)\psi_n\|\to 0$ で矛盾する。$\Rightarrow$：スペクトル定理で A を実数値関数 a の掛け算とする。$\lambda\in\sigma(A)$ は、各 n で集合 $M_n = \{m : |a(m)-\lambda| < 1/n\}$ の測度が正であることと同値である（測度 0 なら $1/(a-\lambda)$ は本質的に有界で、その掛け算が逆作用素になる）。M_n に台をもつ規格化された ψ_n をとれば $\|(a-\lambda)\psi_n\| \le 1/n$。
(b) $\Leftarrow$：λ が重複度 $m<\infty$ の孤立固有値なら、固有空間への射影を P として $\|(1-P)\psi_n\|\to 0$（λ の近くに他のスペクトルが無いので $A-\lambda$ は $\mathrm{Ran}(1-P)$ 上で有界な逆をもつ）。すると ψ_n は m 次元の空間 $\mathrm{Ran}\,P$ にほぼ入るが、有限次元空間の単位ベクトルの列は正規直交になれない。$\Rightarrow$：$\lambda\in\sigma_{\mathrm{ess}}(A)$ なら、各 $\varepsilon>0$ でスペクトル射影 $P_{(\lambda-\varepsilon,\lambda+\varepsilon)}(A)$ の像は無限次元である（有限次元なら λ は孤立した有限重複の固有値になる）。$\varepsilon = 1/n$ の像から、それまでに選んだ $\psi_1,\dots,\psi_{n-1}$ と直交する単位ベクトルを選べばよい。 □

Weyl 列は、物理で言う「規格化できない固有関数（平面波や散乱状態）を、大きな箱で規格化した波束の列で近似する」操作そのものである。真性スペクトルの Weyl 列は弱収束して 0 になる。これは波束が広がるか遠方へ逃げて、どの固定した領域にも確率が残らないことを表す。離散固有値の固有関数は局在して逃げない。この「逃げるか逃げないか」が、次節以降の HVZ 定理の核心になる。

例題 3.4　自由粒子の Weyl 列 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$L^2(\mathbb{R})$ で $A = -\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$（$\mathcal{D}(A) = H^2(\mathbb{R})$）とする。$\phi(x) = \pi^{-1/4}\mathrm{e}^{-x^2/2}$ と実数 k について $\psi_n(x) = n^{-1/2}\phi(x/n)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$ とおく。

(1) $\|\psi_n\| = 1$ を確かめ、$\|(A-k^2)\psi_n\|^2$ を正確に計算せよ。

(2) $\psi_n \rightharpoonup 0$ を示し、$\sigma_{\mathrm{ess}}(A) \supset [0,\infty)$ を結論せよ。

(3) $\lambda < 0$ が $\sigma(A)$ に入らないことを示し、$\sigma(A) = \sigma_{\mathrm{ess}}(A) = [0,\infty)$ を結論せよ。

解答. **(1)** 変数変換 $x = ny$ で $\|n^{-1/2}g(x/n)\| = \|g\|$ なので $\|\psi_n\| = \|\phi\| = 1$。微分すると $\psi_n'' = n^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\bigl[\phi''(x/n)/n^2 + 2\mathrm{i}k\phi'(x/n)/n - k^2\phi(x/n)\bigr]$ なので

$$(A-k^2)\psi_n = -n^{-1/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\Bigl[\frac{\phi''(x/n)}{n^2} + \frac{2\mathrm{i}k\,\phi'(x/n)}{n}\Bigr].$$

ϕ が実数値なので交差項 $2\,\mathrm{Re}\,\langle \phi''/n^2,\, 2\mathrm{i}k\phi'/n\rangle$ は純虚数の実部で 0。$\|\phi'\|^2 = \frac{1}{2}$、$\|\phi''\|^2 = \frac{3}{4}$ を使うと

$$\|(A-k^2)\psi_n\|^2 = \frac{3}{4n^4} + \frac{2k^2}{n^2} \;\longrightarrow\; 0 \qquad (n\to\infty).$$

(2) χ が有界で台がコンパクト（台の長さ L、上限 C）なら、$|\psi_n| \le n^{-1/2}\pi^{-1/4}$ より $|\langle \chi,\,\psi_n\rangle| \le CLn^{-1/2}\pi^{-1/4} \to 0$。このような χ は L^2 で稠密で $\|\psi_n\| = 1$ なので、全ての χ で $\langle \chi,\,\psi_n\rangle \to 0$。定理 3.19(b) より $k^2 \in \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$。$k$ は任意の実数なので $[0,\infty) \subset \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$。
(3) フーリエ変換で A は p^2 の掛け算になる。$\lambda < 0$ なら $p^2 - \lambda \ge |\lambda| > 0$ なので $1/(p^2-\lambda)$ の掛け算が有界な逆作用素を与え、$\lambda \notin \sigma(A)$。よって $\sigma(A) = [0,\infty)$ で、孤立点が無いので全て真性スペクトルである（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.5.3 真性スペクトルの安定性と水素原子

定義 3.20 (コンパクト作用素)**.** 有界作用素 K が、任意の有界な列 ψ_n に対して $K\psi_n$ が収束する部分列をもつとき、K を**コンパクト作用素**という。同値な言い方として、$\psi_n \rightharpoonup 0$ なら $\|K\psi_n\| \to 0$ となる（弱収束を強収束に変える）。

有限次元の像をもつ作用素の極限がコンパクト作用素である。物理的には「遠方へ逃げる波束や速く振動する波束を、ノルムの小さいものへ写す」作用素であり、典型例は $W(\boldsymbol{x})(-\Delta+1)^{-1}$ で $W(\boldsymbol{x}) \to 0$（$|\boldsymbol{x}| \to \infty$）のものである。$(-\Delta+1)^{-1}$ が高い運動量を抑え、W が遠方を抑えるので、逃げ道が無くなる（Rellich のコンパクト性定理の内容）。

定理 3.21 (Weyl の定理（真性スペクトルの安定性）★★ 重要)**.** 自己共役な A と、$\mathcal{D}(A) \subset \mathcal{D}(B)$ を満たす対称作用素 B について、$B(A+\mathrm{i})^{-1}$ がコンパクトで $A+B$ が自己共役なら $\sigma_{\mathrm{ess}}(A+B) = \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$。

証明の骨格は定理 3.19(b) で直ちに見える。ψ_n が A の弱収束する Weyl 列なら $(A+\mathrm{i})\psi_n$ も弱収束して 0 になり（有界列で、稠密な集合との内積が 0 に近づく）、コンパクト性から $\|B\psi_n\| = \|B(A+\mathrm{i})^{-1}(A+\mathrm{i})\psi_n\| \to 0$。よって ψ_n は $A+B$ の Weyl 列でもある。逆向きは $A+B$ と A の役割

を入れ替えた同じ議論で、$B(A+B+\mathrm{i})^{-1}$ のコンパクト性を確かめればよい。物理的には、遠方へ逃げる波束（真性スペクトルの Weyl 列）は、遠方で消えるポテンシャルを感じないということである。

水素型原子 $H=-\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ に当てはめると、$Z/r\to 0$ なので $(Z/r)(H_0+\mathrm{i})^{-1}$ はコンパクトで、$\sigma_{\mathrm{ess}}(H)=\sigma_{\mathrm{ess}}(H_0)=[0,\infty)$ である。$[0,\infty)$ より下にあるのは離散スペクトルだけで、それは教科書で解かれている

$$E_n=-\frac{Z^2}{2n^2}\quad (n=1,2,3,\dots),\qquad \text{重複度 } n^2 \text{ (スピンを除く)} \tag{3.9}$$

である。固有値は無限個あり、$n\to\infty$ で 0 に集積する。集積点 0 自身は固有値でないが、真性スペクトルの下端である（図 3.1）。クーロンポテンシャルが遠方で $-Z/r$ とゆっくり減衰することが、無限個の束縛状態（Rydberg 系列）を生む。r^{-2} より速く減衰するポテンシャルでは、束縛状態は有限個しかない（3 次元。束縛状態の個数を数える Birman–Schwinger の評価による）。

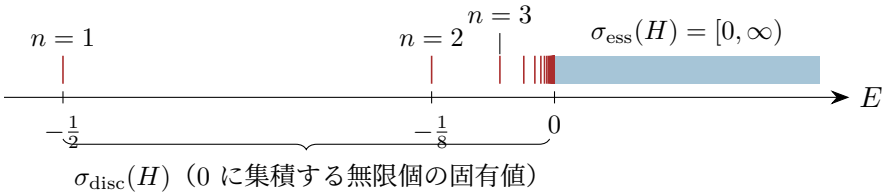


図 3.1　水素原子（$Z=1$）のスペクトル。赤の縦線が離散固有値 $-1/(2n^2)$（$n\le 40$ を描画）、青の帯が真性スペクトル $[0,\infty)$。固有値は 0 に集積し、集積点 0 が真性スペクトルの下端になる。

例題 3.5　1 次元 δ ポテンシャルのスペクトル　★★ 重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$L^2(\mathbb{R})$ で $H=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}-g\,\delta(x)$（$g>0$）を考える。これは $\mathcal{D}(H)=\{\psi\in H^1(\mathbb{R}):\ \psi \text{ は } x\neq 0 \text{ で } H^2,\ \psi'(0+)-\psi'(0-)=-2g\psi(0)\}$ 上で $-\frac{1}{2}\psi''$ を返す自己共役作用素と定義する。

(1) 接続条件 $\psi'(0+)-\psi'(0-)=-2g\psi(0)$ が、$-\frac{1}{2}\psi''-g\delta\psi=E\psi$ を $x=0$ の近傍で積分して得られることを確かめよ。

(2) 負の固有値と規格化固有関数を全て求めよ。

(3) $\sigma_{\mathrm{ess}}(H)=[0,\infty)$ を示し、スペクトル全体を図示的に述べよ。

解答. **(1)** $-\frac{1}{2}\psi''-g\delta\psi=E\psi$ を $[-\varepsilon,\varepsilon]$ で積分すると $-\frac{1}{2}\big(\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon)\big)-g\psi(0)=E\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\psi\to 0$。よって $\psi'(0+)-\psi'(0-)=-2g\psi(0)$。$\delta$ 関数は L^2 上の作用素ではないので、この接続条件を定義域に書き込むことで初めて自己共役作用素が定まる。これは $\mathbb{R}\setminus\{0\}$ 上の $-\frac{1}{2}\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の自己共役拡大の一つを選ぶことに当たり、第 3.2 節の「境界条件が作用素を決める」の例である。
(2) $E=-\kappa^2/2$（$\kappa>0$）とすると、$x\neq 0$ で $\psi''=\kappa^2\psi$ の L^2 解は $x>0$ で $A\mathrm{e}^{-\kappa x}$、$x<0$ で $B\mathrm{e}^{\kappa x}$。連続性から $A=B$。接続条件は $-\kappa A-\kappa A=-2gA$ なので $\kappa=g$。よって負の固有値はただ一つ

$$E=-\frac{g^2}{2},\qquad \psi(x)=\sqrt{g}\,\mathrm{e}^{-g|x|}$$

（規格化 $\int g\,\mathrm{e}^{-2g|x|}\mathrm{d}x=1$）。$x>0$ と $x<0$ の減衰解はそれぞれ 1 次元で、連続性と接続条件で係数と κ が決まり尽くすので、束縛状態はこの 1 つだけである。
(3) 原点から遠い所に台をもつ Weyl 列（例題 3.4 の ψ_n を $\pm 2n^2$ だけ平行移動したもの）は、接続条件に触れず $-\frac{1}{2}\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2$ の Weyl 列として振る舞い、弱収束して 0 になる。よって $[0,\infty)\subset\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$。また δ ポテンシャルの影響は 1 次元の空間（$\psi(0)$ という 1 つの値）にしか及ばないので、H と自由ハミルトニアンのレゾルベントの差は階数 1 の作用素で、真性スペクトルは変わらない。し

たがって

$$\sigma(H) = \{-g^2/2\} \cup [0, \infty), \qquad \sigma_{\mathrm{disc}}(H) = \{-g^2/2\}, \qquad \sigma_{\mathrm{ess}}(H) = [0, \infty).$$

真性スペクトルの下端 0 は「粒子が無限遠へ飛び去り、ポテンシャルから何も受け取らない」状態のエネルギーである。これは次節の HVZ 定理の 1 粒子版になっている（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.6 min-max 原理

★★★ 最重要 第 4 章の Rayleigh–Ritz の上界の根拠。試行関数から束縛状態の存在まで証明できる

3.6.1 有限次元：Courant–Fischer の定理

定理 3.22 (Courant–Fischer ★★★ 最重要)**.** A を $d \times d$ のエルミート行列とし、固有値を重複込みで $\lambda_1 \le \lambda_2 \le \cdots \le \lambda_d$ とする。$n = 1, \dots, d$ について

$$\lambda_n = \min_{\substack{V \subset \mathbb{C}^d \\ \dim V = n}} \; \max_{\substack{\psi \in V \\ \|\psi\| = 1}} \langle \psi, A\psi \rangle. \tag{3.10}$$

証明. 固有値 λ_j の正規直交固有ベクトルを e_j とする。
右辺 $\le \lambda_n$：$V = \mathrm{span}\{e_1, \dots, e_n\}$ とすると、$\psi = \sum_{j \le n} c_j e_j$ $(\sum |c_j|^2 = 1)$ について $\langle \psi, A\psi \rangle = \sum_{j \le n} \lambda_j |c_j|^2 \le \lambda_n$。等号は $\psi = e_n$ で達成されるので、この V での最大値はちょうど λ_n。
右辺 $\ge \lambda_n$：任意の n 次元部分空間 V と、$(d-n+1)$ 次元の $W = \mathrm{span}\{e_n, \dots, e_d\}$ を考える。$\dim V + \dim W = d + 1 > d$ なので $V \cap W \neq \{0\}$。その中の単位ベクトル $\psi = \sum_{j \ge n} c_j e_j$ について $\langle \psi, A\psi \rangle = \sum_{j \ge n} \lambda_j |c_j|^2 \ge \lambda_n$。
よって任意の V で $\max_V \ge \lambda_n$。 □

証明の核心は次元の数え上げ「n 次元の空間は、余次元 $n-1$ の空間と必ず交わる」だけである。λ_n は「n 次元の部分空間を、Rayleigh 商の最大値が最も小さくなるように選んだときの、その最大値」であり、n 番目の固有値を、それより下の固有ベクトルを知らずに特徴づけている。

3.6.2 無限次元への拡張

定理 3.23 (min-max 原理 ★★★ 最重要)**.** A を下に有界な自己共役作用素とし、$\Sigma = \inf \sigma_{\mathrm{ess}}(A)$ $(\sigma_{\mathrm{ess}}(A) = \emptyset$ なら $\Sigma = +\infty)$ とおく。$n = 1, 2, \dots$ について

$$\mu_n = \inf_{\substack{V \subset \mathcal{D}(A) \\ \dim V = n}} \; \sup_{\substack{\psi \in V \\ \|\psi\| = 1}} \langle \psi, A\psi \rangle \tag{3.11}$$

と定める。このとき各 n について次のどちらか一方が成り立つ。

(a) Σ より下に（重複込みで）少なくとも n 個の固有値があり、μ_n は下から n 番目の固有値である。

(b) $\mu_n = \Sigma$ で、Σ より下の固有値は高々 $n-1$ 個である。このとき $m \ge n$ の全てで $\mu_m = \Sigma$。

証明. Σ より下の固有値を重複込みで $E_1 \le E_2 \le \cdots$（個数 $K \le \infty$）、正規直交固有ベクトルを e_j とする。Σ より下には離散スペクトルしか無いので、スペクトル定理により $\mathrm{Ran}\, P_{(-\infty, \lambda)}(A)$ は、$\lambda \le \Sigma$ なら $E_j < \lambda$ を満たす e_j で張られる。
$n \le K$ のとき $\lambda = E_n$、$n > K$ のとき $\lambda = \Sigma$ とおく。
$\mu_n \ge \lambda$：$E_j < \lambda$ を満たす j は高々 $n-1$ 個なので、$\mathrm{Ran}\, P_{(-\infty, \lambda)}(A)$ は高々 $n-1$ 次元である。任意の n 次元の V はこれと直交する単位ベクトル ψ を含み（有限次元の線形代数）、スペクトル定理から $\psi \in \mathrm{Ran}\, P_{[\lambda, \infty)}(A)$

について $\langle\psi, A\psi\rangle \geq \lambda$。よって $\sup_V \geq \lambda$。
$\mu_n \leq \lambda$：$n \leq K$ なら $V = \mathrm{span}\{e_1, \dots, e_n\}$ で $\sup_V = E_n$。$n > K$ なら、任意の $\varepsilon > 0$ で $\mathrm{Ran}\, P_{(-\infty, \Sigma+\varepsilon)}(A)$ は無限次元（$\Sigma \in \sigma_{\mathrm{ess}}$）なので、その中から n 次元の V（$\mathcal{D}(A)$ の中にとれる）を選べば $\sup_V \leq \Sigma + \varepsilon$。
以上で $\mu_n = \lambda$。$n > K$ の場合が (b)、$n \leq K$ の場合が (a) である。 □

有限次元版との違いは二点である。一つは min が inf になること（真性スペクトルの下端は一般に固有値でなく、達成されない）。もう一つは、次元の数え上げを「スペクトル射影の像の次元」に置き換えるためにスペクトル定理が要ることで、ここが無限次元の本質的な一手である。なお、(3.11) の V は $\mathcal{D}(A) = H^2$ より広い**形式定義域**（原子・分子では H^1、運動エネルギーが有限な関数）からとってもよく、同じ結論が成り立つ。量子化学の試行関数は 2 階微分が 2 乗可積分である必要はなく、運動エネルギーが有限なら十分である。

系 3.24 (Rayleigh–Ritz の上界（Hylleraas–Undheim–MacDonald）★★★ 最重要). $V \subset \mathcal{D}(A)$（または形式定義域）を m 次元部分空間とし、A を V に制限した $m \times m$ 行列 $(\langle v_i, Av_j\rangle)$（$v_i$ は V の正規直交基底）の固有値を $\nu_1 \leq \cdots \leq \nu_m$ とする。このとき $\nu_n \geq \mu_n$（$n \leq m$）。特に $\nu_n < \Sigma$ なら、A は Σ より下に少なくとも n 個の固有値をもち、ν_n は n 番目の固有値の上界である。

証明. 有限次元の Courant–Fischer を V 上で使うと $\nu_n = \min_{W \subset V, \dim W = n} \max_{W} \langle\psi, A\psi\rangle$。$V$ の部分空間は $\mathcal{D}(A)$ の部分空間でもあるので、$\mathcal{D}(A)$ 全体での inf はこれ以下であり $\nu_n \geq \mu_n$。$\nu_n < \Sigma$ なら $\mu_n < \Sigma$ なので定理 3.23 の (b) は起きず (a) が成り立つ。 □

この系が第 4 章の主役である。基底関数を有限個選んで行列を対角化する計算（LCAO・CI・有限要素法）は、基底を選んだ時点で全ての固有値について**上界**を与える。上界であることは基底の選び方によらず保証され、基底を増やすと V が大きくなって ν_n は単調に下がる。下がった先が真の固有値に収束するかどうか、その速さはどうかが第 4 章の問題である。もう一つ大事なのは後半の主張で、**試行関数の計算だけから束縛状態の存在が証明できる**。エネルギーの上界が真性スペクトルの下端 Σ を下回れば、その下に本物の固有値がある。Σ が何であるかを教えるのが次節の HVZ 定理であり、二つを組み合わせると「原子が束縛状態をもつ」ことの証明になる。

真性スペクトルの上に出た Ritz 値

$\nu_n > \Sigma$ のとき、ν_n は「Σ の上にある何かの固有値の上界」ではない。$\mu_n = \Sigma$ なので、ν_n は単に Σ の上界である。有限基底の計算で連続スペクトルの領域にも離散的な Ritz 値が並ぶが、それは箱で規格化された散乱状態の擬似的な離散化であり、基底を増やすと Σ の上で密に詰まっていく。これを束縛状態と読み違えるのが典型的な誤りである。ヘリウムの二電子励起状態のような共鳴（真性スペクトルに埋め込まれた準安定状態）を有限基底で扱うときは、複素スケーリングなど別の道具が要る。

例題 3.6　水素原子の変分計算と min-max の上界 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$H = -\frac{1}{2}\Delta - 1/r$（水素原子）について、次の規格化された 1 パラメータの試行関数で $E(\cdot) = \langle\psi, H\psi\rangle$ を最小化せよ。

(1) $\psi_\alpha = (\alpha^3/\pi)^{1/2} \mathrm{e}^{-\alpha r}$。

(2) $\phi_\beta = (2\beta/\pi)^{3/4} \mathrm{e}^{-\beta r^2}$（ガウス関数）。

(3) 二つの結果を真の基底エネルギーと比べ、min-max 原理（系 3.24）がどこまで保証しているかを述べよ。

解答. **(1)** 例題 3.3 より $E(\alpha) = \alpha^2/2 - \alpha$、最小は $\alpha = 1$ で $E = -1/2$。
(2) ϕ_β について、$\nabla\phi_\beta = -2\beta \boldsymbol{x}\phi_\beta$ なので $\frac{1}{2}\int|\nabla\phi_\beta|^2 = 2\beta^2\langle\phi_\beta, r^2\phi_\beta\rangle = 2\beta^2 \cdot \frac{3}{4\beta} = \frac{3\beta}{2}$（$|\phi_\beta|^2$ は分散 $1/(4\beta)$ の 3 次元正規分布）。また $\langle\phi_\beta, r^{-1}\phi_\beta\rangle = (2\beta/\pi)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty r \mathrm{e}^{-2\beta r^2} \mathrm{d}r = (2\beta/\pi)^{3/2} \frac{\pi}{\beta} =$

$2\sqrt{2\beta/\pi}$。よって

$$E(\beta) = \frac{3\beta}{2} - 2\sqrt{\frac{2\beta}{\pi}}.$$

$E'(\beta) = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi\beta}} = 0$ より $\beta = \frac{8}{9\pi}$、$E = \frac{4}{3\pi} - \frac{8}{3\pi} = -\frac{4}{3\pi} \approx -0.4244$。

(3) 真の基底エネルギーは $-1/2$。(1) は試行関数の族が真の基底状態を含むので正確に一致し、(2) は $-0.4244 > -0.5$ で上界にとどまる。系 3.24（$n=1$、$m=1$）が保証するのは「どちらの値も基底エネルギー以上」ということだけで、どれだけ近いかは何も言わない。ガウス関数は原点で尖らず（カスプが無い）、遠方で速く減衰しすぎるため、真の e^{-r} を 1 つでは表せない。それでも $-0.4244 < 0 = \Sigma$ なので、ガウス関数 1 つの計算だけで「水素原子に束縛状態が存在する」ことは証明できる。ガウス関数の個数を増やしたときに誤差がどう減るか（指数関数的でなく、カスプのせいで遅い）は第 4 章で扱う（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.7 HVZ 定理：真性スペクトルの下端はイオン化閾値

★★★ 最重要 多電子系で「どこから下が束縛状態か」を決める定理。変分計算の上界と組んで束縛の証明になる

3.7.1 主張

固定した原子核（電荷 Z、原点）と N 個の電子からなる原子のハミルトニアンを

$$H_N = \sum_{i=1}^{N}\Big(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{|\boldsymbol{x}_i|}\Big) + \sum_{1\le i<j\le N}\frac{1}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j|} \tag{3.12}$$

とし、その基底エネルギー（スペクトルの下限）を $E_N = \inf\sigma(H_N)$、$E_0 = 0$ とおく。H_N は反対称な関数の空間（フェルミ粒子）で考える。

定理 3.25 (HVZ 定理（Hunziker–van Winter–Zhislin） ★★★ 最重要)**.** $N \ge 1$ について

$$\sigma_{\mathrm{ess}}(H_N) = [E_{N-1}, \infty). \tag{3.13}$$

特に $E_N \le E_{N-1}$ であり、E_{N-1} より下の H_N のスペクトルは有限重複の孤立固有値だけからなる。

物理的な意味ははっきりしている。$E_{N-1} + \lambda$（$\lambda \ge 0$）は「$N-1$ 電子のイオンが基底状態にあり、1 個の電子が運動エネルギー λ で無限遠へ飛び去っている」状態のエネルギーで、これが真性スペクトル（電離の連続体）の始まりである。E_{N-1} を**イオン化閾値**という。k 個の電子を同時に飛ばす閾値 E_{N-k} は E_{N-1} 以上なので（定理を $N-1, N-2, \dots$ に順に使えば $E_{N-1} \le E_{N-2} \le \cdots$）、一番低い閾値は 1 電子の電離である。分子（原子核を固定した (3.1)）でも同じで、E_{N-1} を同じ原子核配置での $N-1$ 電子系の基底エネルギーとすれば (3.13) が成り立つ。原子核も動かす完全な多体系では、重心運動を分離した上で「系を二つの塊（クラスター）に分ける全ての分け方についての、塊ごとの基底エネルギーの和の最小値」が下端になる。これが HVZ 定理の一般形である。

3.7.2 証明の発想：易しい半分

$[E_{N-1}, \infty) \subset \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$ **の証明**。Weyl 列を作る。$\varepsilon > 0$ について、$N-1$ 電子系の状態 Φ で $\|(H_{N-1} - E_{N-1})\Phi\| < \varepsilon$ を満たし、台が有界な領域（全電子が原点から距離 L 以内）に収まるものをとる。N 番目の電子には、例題 3.4 の自由粒子の Weyl 列を 3 次元にしたもの χ_n（エネルギー $\lambda \ge 0$）を、原点から距離 $R_n \to \infty$ の位置へ平行移動して与える。ψ_n を $\Phi \otimes \chi_n$ の反対称化とすると、

$$(H_N - E_{N-1} - \lambda)\,(\Phi \otimes \chi_n) = \big[(H_{N-1} - E_{N-1})\Phi\big] \otimes \chi_n + \Phi \otimes \Big(-\frac{1}{2}\Delta - \lambda\Big)\chi_n + I_N\,(\Phi \otimes \chi_n),$$

$$I_N = -\frac{Z}{|\boldsymbol{x}_N|} + \sum_{i<N} \frac{1}{|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_N|}.$$

第 1 項は ε 以下、第 2 項は $n \to \infty$ で 0、第 3 項は電子 N が他の電子と原子核から $R_n - L$ 以上離れているので $\mathcal{O}(N/R_n) \to 0$。反対称化による交換項は台が重ならないので消える。ψ_n は遠方へ逃げるので弱収束して 0 になり、$E_{N-1} + \lambda \in \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$（$\varepsilon \to 0$ と合わせて）。これは「イオンの基底状態＋遠方の自由電子」という物理の描像を、そのまま Weyl 列に翻訳したものである。

3.7.3 証明の発想：難しい半分

$\inf \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N) \geq E_{N-1}$ **の証明**は、真性スペクトルの Weyl 列は「何かが遠方へ逃げる状態」しかありえず、逃げた状態のエネルギーは閾値以上である、という主張である。三つの道具を組み合わせる。どれも学部の範囲を超える一手を含むので、主張と役割を正確に述べ、細部の証明は省く。

(i) IMS 局所化公式（難所ではない）。配位空間 $\mathbb{R}^{3N}$ 上の滑らかな関数 $J_0, J_1, \dots, J_m$ で $\sum_a J_a^2 = 1$ を満たすもの（2 乗の和の分割）について

$$H = \sum_a J_a H J_a - \frac{1}{2} \sum_a |\nabla J_a|^2. \tag{3.14}$$

これは二重交換子 $[J,[J,-\Delta]] = -2|\nabla J|^2$ と、$J^2 A + A J^2 - 2JAJ = [J,[J,A]]$ を a について足すことから出る（ポテンシャルは J_a と交換する）。$J_a(X) = j_a(X/R)$ とスケールすれば誤差項は $\mathcal{O}(R^{-2})$ で、大きな R では無視できる。「エネルギーを領域ごとに分けて評価し、分割の継ぎ目のコストは運動エネルギーの $\mathcal{O}(R^{-2})$ で済む」というのがこの公式の内容である。

(ii) 配位空間の幾何学的分割（難所の一つ）。配位 $X = (\boldsymbol{x}_1, \dots, \boldsymbol{x}_N)$ が原点から遠い（$|X| \geq R$）とき、電子と原子核を原点からの距離の順に並べると、$N+1$ 個の点（原子核の距離 0 を含む）が長さ $\max_i |\boldsymbol{x}_i| \geq |X|/\sqrt{N}$ の範囲に並ぶので、隣り合う距離の間のどこかに $|X|/(N\sqrt{N})$ 以上の隙間がある（鳩の巣原理）。隙間の外側にある $k \geq 1$ 個の電子を「外の塊」、残りを「内の塊」とすると、外の電子は原子核と内の電子から $c|X|$ 以上離れている。この分け方に応じて J_a を選べる、というのが Ruelle–Simon 型の分割である。本当の難所は、この幾何的な観察を「滑らかで、継ぎ目の勾配が $\mathcal{O}(1/R)$ で、どの台の上でも隙間が保たれる」分割関数として実装することにある。

$$H = H^{(\text{内})}_{N-k} + T^{(\text{外})} + W^{(\text{外})} + I_a, \qquad |I_a| \leq \frac{kZ + k(N-k)}{c|X|} = \mathcal{O}(1/R) \quad (\operatorname{supp} J_a \text{ 上})$$

と分けると（T, W は外の電子の運動エネルギーと相互反発で非負）、$J_a H J_a \geq (E_{N-k} - C/R) J_a^2 \geq (E_{N-1} - C/R) J_a^2$ を得る。

(iii) 有界な領域のコンパクト性（難所の二つ目）。J_0 は有界な領域 $|X| \leq 2R$ に台をもつので、$J_0 (H + \mathrm{i})^{-1}$ はコンパクトである（有界な領域に閉じ込められ、運動エネルギーも有限な関数の集合は L^2 で相対コンパクト＝Rellich の定理）。したがって弱収束して 0 になる Weyl 列 ψ_n について $\|J_0 \psi_n\| \to 0$、さらに $\langle J_0\psi_n,\, H J_0 \psi_n \rangle \to 0$。

組み合わせ。$\lambda \in \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$ の Weyl 列 $\psi_n \rightharpoonup 0$ について (3.14) を使うと

$$\lambda = \lim_n \langle \psi_n,\, H\psi_n \rangle \;\geq\; \Big(E_{N-1} - \frac{C}{R}\Big) \lim_n \sum_{a \neq 0} \|J_a \psi_n\|^2 - \frac{C'}{R^2} = E_{N-1} - \frac{C}{R} - \frac{C'}{R^2}.$$

$R \to \infty$ として $\lambda \geq E_{N-1}$。

HVZ の証明の構造

真性スペクトルの Weyl 列は弱収束して 0 になるので、有界な領域には確率を残せない（(iii)）。遠方の配位では系がいくつかの塊に分かれ、塊の間の相互作用は距離に反比例して小さい（(ii)）。分かれた系のエネルギーは「イオンの基底エネルギー＋飛び去る電子の非負のエネルギー」以上である。領域ごとの評価をつなぐ費用は $\mathcal{O}(R^{-2})$ で済む（(i)）。この論理は、物理屋が「イオン化閾値より上は連続状態」と言うときに暗に使っている「遠くへ行けば相互作用は切れる」とい

う直観を、作用素の不等式として正確にしたものである。

3.7.4 Zhislin の定理：中性原子は無限個の束縛状態をもつ

定理 3.26 (Zhislin ★★★ 最重要)**.** $N \le Z$（中性原子と正イオン）なら、H_N は E_{N-1} より下に無限個の固有値をもつ。特に $E_N < E_{N-1}$ で、基底状態が固有関数として存在する。

証明の発想（min-max と HVZ の組み合わせ）。N についての帰納法による。$N-1<Z$ なので、帰納法の仮定から H_{N-1} には基底状態 Φ（固有値 E_{N-1}、指数関数的に減衰する）がある。N 番目の電子の試行関数として、半径 R と $2R$ の間の球殻に台をもつ $f_R(\boldsymbol{x}) = R^{-3/2} g(|\boldsymbol{x}|/R)$ をとり、ψ_R を $\Phi \otimes f_R$ の反対称化とする。交換項は Φ の指数関数的減衰によって無視できる程度に小さく、

$$\langle \psi_R,\, (H_N - E_{N-1})\psi_R \rangle \approx \frac{1}{2}\|\nabla f_R\|^2 + \langle f_R,\, W f_R\rangle, \qquad W(\boldsymbol{x}) = -\frac{Z}{|\boldsymbol{x}|} + \int \frac{\rho_\Phi(\boldsymbol{y})}{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|}\mathrm{d}\boldsymbol{y}.$$

ρ_Φ は $N-1$ 電子の密度で、全電荷は $N-1$、遠方で指数関数的に減衰する。したがって遠方では

$$W(\boldsymbol{x}) = -\frac{Z-N+1}{|\boldsymbol{x}|} + \mathcal{O}\Big(\frac{1}{|\boldsymbol{x}|^2}\Big) \tag{3.15}$$

で、遠方の電子は原子核の電荷 Z が $N-1$ 個の電子に遮蔽された正味の電荷 $Z-N+1$ を感じる。スケーリングにより $\frac{1}{2}\|\nabla f_R\|^2 \propto R^{-2}$、$\langle f_R, W f_R\rangle \approx -(Z-N+1)\langle g, r^{-1} g\rangle / R$ であり、$Z-N+1 \ge 1 > 0$ なら大きな R で $1/R$ の引力が $1/R^2$ の運動エネルギーに勝って期待値が負になる。$R_k = 4^k R$ として台の重ならない球殻を無限個とれば、それらが張る任意の有限次元部分空間で $H_N - E_{N-1}$ の 2 次形式が負になる（台が重ならないので交差項はほぼ 0）。min-max 原理（定理 3.23）より、全ての m で $\mu_m < E_{N-1} = \inf \sigma_{\mathrm{ess}}(H_N)$ となり、固有値は無限個ある。難所は、交換項と多重極補正 $\mathcal{O}(|\boldsymbol{x}|^{-2})$ が本当に $1/R$ の主要項に負けることを、反対称化まで込めて示すところにある。

負イオンで論法が止まる理由

$N = Z+1$（1 価の負イオン）では (3.15) の $1/|\boldsymbol{x}|$ の項の係数 $Z-N+1$ が 0 になる。遠方の電子が感じるのは $\mathcal{O}(|\boldsymbol{x}|^{-2})$ 以下の短距離の力（中性原子の分極による引力など）だけで、球殻の試行関数では運動エネルギー $\propto R^{-2}$ に勝てない。このため負イオンは、束縛状態があるとしても有限個しかないことが証明されており、束縛状態が**あるかどうか**自体が原子ごとの個別の問題になる。水素の負イオン H^- は束縛状態をちょうど 1 つもつ（存在は変分計算で、1 つだけであることは Hill による証明で知られている）。

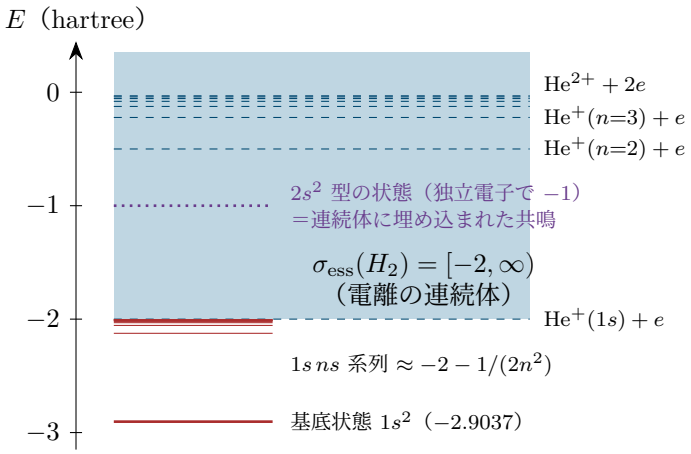


図 3.2　ヘリウム原子（$Z=2$, $N=2$、原子核固定）のスペクトルの模式図。真性スペクトルの下端は He^+ の基底エネルギー -2（HVZ 定理）。その下に基底状態と、-2 に集積する Rydberg 系列（遮蔽された電荷 $Z-N+1=1$ を感じる外側の電子の準位）が並ぶ（Zhislin の定理）。破線は He^+ の励起状態 $-2/n^2$ を残して 1 電子が飛ぶ閾値で、0 に集積する。

例題 3.7　ヘリウムと水素負イオンの束縛の証明 ★★★ 最重要

［オリジナル］標準的な題材を自作

$H_2 = \sum_{i=1}^{2}(-\frac{1}{2}\Delta_i - Z/|\boldsymbol{x}_i|) + 1/|\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2|$ を考える。

(1) HVZ 定理を使って、ヘリウム（$Z=2$）と水素負イオン（$Z=1$）の真性スペクトルの下端を求めよ。

(2) 試行関数 $\psi_\zeta = (\zeta^3/\pi)\mathrm{e}^{-\zeta(r_1+r_2)}$ について $E(\zeta) = \langle\psi_\zeta, H_2\psi_\zeta\rangle = \zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta$ を用いて最小値を求めよ（$\langle\psi_\zeta, |\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2|^{-1}\psi_\zeta\rangle = \frac{5}{8}\zeta$ は既知としてよい）。ヘリウムが束縛状態をもつこと、そのイオン化エネルギーの下界を述べよ。

(3) 同じ計算が水素負イオンでは束縛を証明できないことを示せ。

(4) 独立電子近似で $2s^2$ 配置のエネルギーを見積もり、それが真性スペクトルのどこにあるかを述べよ。

解答. **(1)** $N=2$ なので閾値は 1 電子系 $H_1 = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r$ の基底エネルギー $-Z^2/2$。ヘリウムは $\sigma_{\mathrm{ess}} = [-2,\infty)$、水素負イオンは $\sigma_{\mathrm{ess}} = [-\frac{1}{2},\infty)$。
(2) $E'(\zeta) = 2\zeta - 2Z + \frac{5}{8} = 0$ より $\zeta = Z - \frac{5}{16}$、$E_{\min} = -(Z-\frac{5}{16})^2$。$Z=2$ で $\zeta = \frac{27}{16}$、$E_{\min} = -\frac{729}{256} \approx -2.8477$。これは閾値 -2 より下なので、系 3.24（$m=1$）により H_2 は -2 より下に固有値をもつ。すなわちヘリウム原子が束縛状態をもつことが、この 1 行の計算と HVZ 定理だけで証明される。真の基底エネルギー E_2 は -2.8477 以下なので、イオン化エネルギー $I = E_1 - E_2 \geq -2 + 2.8477 = 0.8477$ hartree。精密な値は $E_2 \approx -2.9037$、$I \approx 0.9037$ hartree（約 24.6 eV）である。有効電荷 $\zeta = 27/16 < 2$ は、片方の電子がもう片方の電子に原子核を一部遮蔽される効果を、変分が自動的に取り込んだものである。
(3) $Z=1$ で $\zeta = \frac{11}{16}$、$E_{\min} = -\frac{121}{256} \approx -0.4727$。閾値 $-\frac{1}{2}$ より上なので、min-max は「固有値の上界」を何も与えない（$\mu_1 = \inf\sigma_{\mathrm{ess}}$ の可能性を排除できない）。二つの電子に異なる広がりを許す試行関数 $\mathrm{e}^{-ar_1-br_2} + \mathrm{e}^{-br_1-ar_2}$（Chandrasekhar の試行関数）で最適化すると $a \approx 1.039$, $b \approx 0.283$ で $E \approx -0.5133 < -0.5$ となり、水素負イオンの束縛が証明される。内側の電子が水素原子に近い状態をとり、外側の電子が大きく広がって分極した中性水素原子に弱く束縛される、という描像を試行関数に入れて初めて閾値を下回る。Zhislin の定理の遮蔽電荷 $Z-N+1=0$ の場合に、束縛が個別の問題になることの具体例である。
(4) 独立電子では各電子のエネルギーは $-Z^2/(2n^2)$ なので、$2s^2$ は $2\times(-\frac{4}{8}) = -1$。これは -2 より上で真性スペクトルの内部にある。電子間反発を入れると、この状態は「$\mathrm{He}^+(1s)$ ＋自由電子」の連続体と結合し、一方の電子が $1s$ に落ちてもう一方が飛び出す（自動電離）。真性スペクトルの中にある準安定状態（共鳴）であって、離散スペクトルの固有値ではない（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

3.8　遮蔽・イオン化・最大イオン化

★★ 重要　化学の「イオン化エネルギー」「遮蔽」が作用素論で何に当たるかの対応表

ここまでの結果を、化学の言葉に翻訳しておく。

イオン化エネルギー。 HVZ 定理から $E_N \leq E_{N-1}$ が常に成り立つので、イオン化エネルギー $I_N = E_{N-1} - E_N$ は非負である。$I_N > 0$ は「基底エネルギーが真性スペクトルの下端より真に下にある」ことで、そのとき基底エネルギーは離散固有値であり、L^2 の固有関数（束縛された基底状態）が存在する。$I_N = 0$ なら、基底エネルギーは閾値に一致し、一般には固有関数が存在しない（電子が 1 個、閾値ぎりぎりで束縛されずに漂う）。「イオン化エネルギーが正」と「原子が N 個の電子を束縛する」は同じ主張である。Zhislin の定理は $N \leq Z$ でこれを保証する。

遮蔽。 (3.15) の $Z-N+1$ は、化学で言う「外殻電子が感じる有効核電荷」の漸近的な極限値である。内殻の電子分布が遠方で指数関数的に減衰するので、十分遠くの電子には内殻の電子がちょうど $N-1$ 個の点電荷として見える。アルカリ原子の Rydberg 準位が水素に似た系列（量子欠損で補正

された $-1/\{2(n-\delta)^2\}$）をとるのは、この漸近形の帰結である。近い距離では遮蔽は不完全で、それが量子欠損 δ に現れる。ヘリウムの変分（例題 3.7）で得た $\zeta = 27/16$ は、二つの電子が同じ距離にいるときの「平均的な」遮蔽を表し、漸近極限の $Z - N + 1 = 1$ とは別物である。

最大イオン化。原子が束縛できる電子数の最大値を $N_c(Z)$（$E_N < E_{N-1}$ となる最大の N）とする。Zhislin の定理は $N_c \geq Z$ を言う。上からの評価として、Lieb は $N_c < 2Z + 1$ を証明した。証明の骨格は、固有方程式に $|\boldsymbol{x}_i|$ を掛けて内積をとり、電子間反発の対称化 $(|\boldsymbol{x}_i| + |\boldsymbol{x}_j|)/|\boldsymbol{x}_i - \boldsymbol{x}_j| \geq 1$（三角不等式）を使うというものである。さらに $Z \to \infty$ で $N_c/Z \to 1$ となることも証明されている（Lieb, Sigal, Simon, Thirring）。一方「$N_c \leq Z + 1$（あるいは $Z + 2$）」という**イオン化予想**は未解決である。束縛電子数の上限という素朴な問いが、シュレディンガー方程式を「解かずに」調べる理論の未解決問題として残っている。

例題 3.8　ナトリウムの量子欠損と最大イオン化の上限 ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

ナトリウム原子（$Z = 11$、$N = 11$）の $3s$ 電子のイオン化エネルギーは 5.139 eV、$3s \to 4s$ の励起エネルギーは 3.191 eV である（1 hartree = 27.211 eV）。

(1) 最外殻の電子が遠方で感じる漸近的な電荷 $Z - N + 1$ を求めよ。$3s$ の束縛エネルギーを $-1/\{2(3-\delta)^2\}$ と書いたときの量子欠損 δ を求めよ。

(2) (1) の δ を $4s$ にもそのまま使って $4s$ の束縛エネルギーを予言し、実測値と比べよ。

(3) Lieb の上界 $N_c < 2Z + 1$ と Zhislin の定理、例題 3.7 (3) の結果を合わせて、水素（$Z = 1$）の N_c を決めよ。

解答. **(1)** $Z - N + 1 = 11 - 11 + 1 = 1$。内殻の 10 個の電子が原子核の電荷 11 のうち 10 を遮蔽し、遠方の電子には水素と同じ電荷 1 が見える。イオン化エネルギーは $I = 5.139/27.211 = 0.18886$ hartree で、$I = 1/\{2(3-\delta)^2\}$ を解くと

$$3 - \delta = \frac{1}{\sqrt{2I}} = 1.6271, \qquad \delta = 1.3729.$$

有効主量子数 1.627 が 3 よりずっと小さいのは、s 電子が原点付近まで入り込み、遮蔽の不完全な内側で電荷 11 に近い引力を受けるからである。本文で述べたとおり、近い距離での不完全な遮蔽は量子欠損に現れる。

(2) $4s$ の束縛エネルギーの予言は

$$-\frac{1}{2(4-1.3729)^2} = -\frac{1}{2 \times 6.9017} = -0.07245 \text{ hartree} = -1.971 \text{ eV}.$$

実測は $5.139 - 3.191 = 1.948$ eV の束縛で、差は 0.023 eV（約 1.2%）である。δ が n によらずほぼ一定なのは、量子欠損を決めるのが内殻の近くでの波動関数の位相のずれで、そこでの運動エネルギーは束縛エネルギーよりはるかに大きく、束縛エネルギーが n とともに少し変わっても位相のずれはほとんど変わらないからである。遠方の漸近形が電荷 1 のクーロンであることが系列の形 $-1/\{2(n-\delta)^2\}$ を決め、内側の事情は δ という 1 つの数に押し込められている（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

(3) Zhislin の定理から $N_c \geq Z = 1$。例題 3.7 (3) の Chandrasekhar の試行関数は、2 電子の E_2 が閾値 $E_1 = -\frac{1}{2}$ より真に下にあることを示したので、$E_2 < E_1$ すなわち $N_c \geq 2$。一方 Lieb の上界は $N_c < 2Z + 1 = 3$ なので $N_c \leq 2$。よって $N_c(1) = 2$ で、水素負イオン H^- は束縛され、H^{2-} は束縛されない。イオン化予想（$N_c \leq Z + 1$）が証明されている数少ない場合が $Z = 1$ で、それは Lieb の上界がちょうど $Z + 1$ に一致するからである。

3.9 この章のまとめ

★★★ 最重要 第 4〜6 章の近似が立つ土台の一覧

第 4〜6 章の近似が立っている土台

1. **自己共役性**（加藤、Kato–Rellich）：原子・分子のハミルトニアンは H^2 上で自己共役。スペクトルは実数で、スペクトル分解と時間発展 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}$ が一意に定まる。根拠は Hardy の不等式によるクーロンの相対限界 0。
2. **下に有界**（第一種の安定性）：$H \geq -C$。水素型では完全平方で正確に $-Z^2/2$。下限が有限なので変分原理（Rayleigh 商の下限）が意味をもつ。
3. **スペクトルの構造**（Weyl, HVZ）：真性スペクトルは $[E_{N-1}, \infty)$。その下には有限重複の孤立固有値しか無い。
4. **束縛状態の存在**（Zhislin）：$N \leq Z$ なら閾値より下に無限個の固有値。遮蔽電荷 $Z - N + 1$ が鍵。
5. **min-max 原理**：閾値より下の n 番目の固有値は $\inf_{\dim V = n} \sup_{V}$ で与えられ、任意の有限次元部分空間での対角化は各固有値の上界を与える。上界が閾値を下回れば束縛状態の存在が証明される。

この章の結果は、それ自体は近似ではなく、近似の「標的」を定める役割をもつ。第 1 章の分類でいえば、A 型（射影）の近似、すなわち第 4 章の Rayleigh–Ritz・LCAO・CI と、変分として見た第 5 章の Hartree–Fock は、全て min-max 原理によって「上界」という保証を得ている。その保証が意味をもつのは、H が自己共役で下に有界であり、近似したい固有値が真性スペクトルの下端より下の離散固有値であるときに限られる。HVZ 定理は、その下端が物理的にはイオン化閾値であることを教え、変分で得た上界が閾値を下回るかどうかという具体的な判定基準を与えた。B 型（極限）の近似である第 6 章の平均場極限は、多電子のエネルギーが粒子数に比例するという第二種の安定性を前提にしており、この章の第一種の安定性はその最初の一段である。C 型（閉じる）の近似は、この章の枠組みでは何の保証も得ない。近似した交換相関汎関数を使う DFT でエネルギーを計算しても、それは H の固有値の上界でも下界でもないからである。

例題 3.9　5 つの土台で δ ポテンシャルの束縛を挟む ★★ 重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

例題 3.5 の $H = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - g\,\delta(x)$（$g > 0$）について、固有値を解かずにこの章の土台だけで基底エネルギーを挟む。二次形式は $\langle \psi, H\psi \rangle = \frac{1}{2}\|\psi'\|^2 - g|\psi(0)|^2$ である。

(1) $\psi \in H^1(\mathbb{R})$ について $|\psi(0)|^2 \leq \|\psi\|\,\|\psi'\|$ を示し、$\langle \psi, H\psi \rangle \geq -\frac{g^2}{2}\|\psi\|^2$ を導け。

(2) ガウス関数 $\phi_\beta = (2\beta/\pi)^{1/4}\mathrm{e}^{-\beta x^2}$ で $E(\beta) = \langle \phi_\beta, H\phi_\beta \rangle$ を計算し、最小値を求めよ。

(3) (1)(2) と $\sigma_{\mathrm{ess}}(H) = [0, \infty)$ から、束縛状態の存在と基底エネルギー E_1 の範囲について何が言えるか。奇関数の試行関数 $x\mathrm{e}^{-\beta x^2}$ からは何が言えるか。

解答. **(1)** $\psi \in H^1(\mathbb{R})$ は連続で遠方で 0 に近づくので、$|\psi(0)|^2 = -\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}|\psi|^2 \mathrm{d}x \leq 2\int_0^\infty |\psi||\psi'|\mathrm{d}x$。同様に $|\psi(0)|^2 = \int_{-\infty}^0 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}|\psi|^2 \mathrm{d}x \leq 2\int_{-\infty}^0 |\psi||\psi'|\mathrm{d}x$。2 式を足して 2 で割り、Cauchy–Schwarz を使うと

$$|\psi(0)|^2 \leq \int_{\mathbb{R}} |\psi||\psi'|\mathrm{d}x \leq \|\psi\|\,\|\psi'\|.$$

$s = \|\psi'\|$ とおくと $\langle \psi, H\psi \rangle \geq \frac{1}{2}s^2 - g\|\psi\|s = \frac{1}{2}(s - g\|\psi\|)^2 - \frac{g^2}{2}\|\psi\|^2 \geq -\frac{g^2}{2}\|\psi\|^2$。$H$ は下に有

界で（土台の 2 番目）、下界 $-g^2/2$ は例題 3.5 の固有値と一致する。水素型原子の完全平方（命題 3.17）と同じく、平方完成で正確な下界が出る例である。
(2) $|\phi_\beta|^2$ は分散 $1/(4\beta)$ の正規分布の密度なので $\int x^2|\phi_\beta|^2 = 1/(4\beta)$。$\phi_\beta' = -2\beta x\phi_\beta$ より $\frac12\|\phi_\beta'\|^2 = \frac12\cdot 4\beta^2\cdot\frac{1}{4\beta} = \frac{\beta}{2}$。また $|\phi_\beta(0)|^2 = \sqrt{2\beta/\pi}$。よって

$$E(\beta) = \frac{\beta}{2} - g\sqrt{\frac{2\beta}{\pi}}, \qquad E'(\beta) = \frac12 - \frac{g}{\sqrt{2\pi\beta}} = 0 \implies \beta = \frac{2g^2}{\pi},$$

最小値は $E = \frac{g^2}{\pi} - g\cdot\frac{2g}{\pi} = -\frac{g^2}{\pi} \approx -0.3183\,g^2$。
(3) H は自己共役（土台の 1 番目。例題 3.5 で定義域ごと定めた）で、$\sigma_{\mathrm{ess}}(H) = [0,\infty)$（土台の 3 番目）。min-max 原理（土台の 5 番目）から $\mu_1 = \inf_{\|\psi\|=1}\langle\psi, H\psi\rangle \le -g^2/\pi < 0 = \inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H)$ なので、μ_1 は離散固有値であり、束縛状態が存在する。(1) と合わせると

$$-\frac{g^2}{2} \le E_1 \le -\frac{g^2}{\pi}.$$

上界は真の値 $-g^2/2$ の $2/\pi \approx 0.64$ 倍にとどまる。原点で ψ' が跳ぶ真の固有関数 $\mathrm{e}^{-g|x|}$ を滑らかなガウス関数 1 つでは表せないからで、例題 3.6 のカスプと同じ事情である。奇関数 $x\mathrm{e}^{-\beta x^2}$ は $\psi(0)=0$ なので $\langle\psi, H\psi\rangle = \frac12\|\psi'\|^2 > 0$ となり、第 2 固有値の上界として 0 以上の値しか得られない。min-max はこのとき何も主張せず、束縛状態がただ 1 つという例題 3.5 の結論と矛盾しない（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。

総合問題　有限の大きさの原子核をもつ水素型原子 ★★★ 最重要

［オリジナル］既存問題に基づかない Claude 作成

原子核を点電荷でなく、半径 R の一様に帯電した球とする。電荷 Z の水素型原子のポテンシャルは

$$V_R(r) = \begin{cases} -\dfrac{Z(3R^2 - r^2)}{2R^3} & (r < R) \\[2mm] -\dfrac{Z}{r} & (r \ge R) \end{cases}$$

で、$H_R = -\frac12\Delta + V_R$、点電荷の場合を $H = -\frac12\Delta - Z/r$、差を $W = V_R + Z/r$ と書く。H の基底状態を $\psi_{1s} = (Z^3/\pi)^{1/2}\mathrm{e}^{-Zr}$（固有値 $-Z^2/2$）とする。

(1) H_R が $H^2(\mathbb{R}^3)$ 上で自己共役であることを示せ。（使う道具：第 3 章 §Hardy の不等式と Kato–Rellich の定理）

(2) $W \ge 0$ を示し、H_R の基底エネルギー E_R が $E_R \ge -Z^2/2$ を満たすことを示せ。（使う道具：第 3 章 § 下に有界であること）

(3) $\langle\psi_{1s}, W\psi_{1s}\rangle \le \frac25 Z^4R^2$ を示し、$-\frac{Z^2}{2} \le E_R \le -\frac{Z^2}{2} + \frac25 Z^4R^2$ を導け。$(ZR)^2 < \frac54$ なら E_R が離散固有値であることも示せ。（使う道具：第 3 章 §min-max 原理・§ スペクトルの分類と Weyl の判定法）

(4) 水素（$Z=1$）で陽子を半径 $R = 1.086$ fm の一様な球とし（$a_0 = 52918$ fm）、(3) のずれの上限を hartree と eV で求めよ。（使う道具：(3) の結果）

(5) $\|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}\psi_{1s} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}\| \le t\,\|W\psi_{1s}\| \le t\sqrt{\frac{33}{35}}\,Z^{5/2}R^{1/2}$ を示し、第 2 章の連続依存の評価と比べよ。（使う道具：第 2 章 §Grönwall の不等式とデータへの連続依存、第 3 章 § 対称作用素と自己共役作用素の Stone の定理）

(6) 点電荷の原子核で計算することは、第 1 章の 3 つの型のどれに当たるか。(3) の上界はどの型の評価か。（使う道具：第 1 章 § 近似の 3 つの型）

解答. **(1)** $|V_R|$ は $r=0$ で最大値 $3Z/(2R)$ をとるので、V_R は有界な掛け算作用素で、$\|V_R\psi\| \le \frac{3Z}{2R}\|\psi\|$。Kato–Rellich の定理（定理 3.15）を $A=-\frac12\Delta$（H^2 上で自己共役）、$B=V_R$、$a=0$、$b=3Z/(2R)$ で使うと、H_R は $H^2(\mathbb{R}^3)$ 上で自己共役である。点電荷の H も加藤の定理（定理 3.16）で同じ H^2 上で自己共役なので、H と H_R は同じ定義域をもち、$W=H_R-H$ は H^2 の上で意味をもつ。
(2) $r\ge R$ では $W=0$。$r<R$ では $u=r/R\in(0,1)$ として

$$W=\frac{Z}{r}-\frac{Z(3R^2-r^2)}{2R^3}=\frac{Z}{2Ru}\bigl(2-3u+u^3\bigr)=\frac{Z}{2Ru}(1-u)^2(u+2)\ge 0.$$

原子核の電荷が広がると、原子核の内側に入った電子が感じる引力は点電荷より弱くなるということである。よって任意の $\psi\in H^2$ で $\langle\psi,H_R\psi\rangle=\langle\psi,H\psi\rangle+\langle\psi,W\psi\rangle\ge\langle\psi,H\psi\rangle\ge-\frac{Z^2}{2}\|\psi\|^2$（命題 3.17）。下限をとって $E_R\ge -Z^2/2$。
(3) $W\ge 0$ と $\mathrm{e}^{-2Zr}\le 1$ より

$$\begin{aligned}\langle\psi_{1s},W\psi_{1s}\rangle &= 4Z^3\int_0^R r^2W(r)\mathrm{e}^{-2Zr}\mathrm{d}r \le 4Z^3\int_0^R\Bigl(Zr-\frac{Z(3R^2r^2-r^4)}{2R^3}\Bigr)\mathrm{d}r\\ &= 4Z^4\Bigl(\frac{R^2}{2}-\frac{2R^2}{5}\Bigr)=\frac25 Z^4R^2.\end{aligned}$$

系 3.24（$n=m=1$、1 次元の部分空間 $\mathrm{span}\{\psi_{1s}\}$）から $\mu_1(H_R)\le\langle\psi_{1s},H_R\psi_{1s}\rangle=-\frac{Z^2}{2}+\langle\psi_{1s},W\psi_{1s}\rangle\le-\frac{Z^2}{2}+\frac25Z^4R^2$。(2) と合わせて求める挟み撃ちを得る。$V_R$ は有界で遠方で 0 に近づくので、本文の水素型原子と同じく $V_R(H_0+\mathrm{i})^{-1}$ はコンパクトで、Weyl の定理（定理 3.21）から $\sigma_{\mathrm{ess}}(H_R)=[0,\infty)$。上界が負になる条件は $\frac25Z^4R^2<\frac{Z^2}{2}$、すなわち $(ZR)^2<\frac54$ で、このとき $\mu_1<\inf\sigma_{\mathrm{ess}}(H_R)$ なので $E_R=\mu_1$ は離散固有値である。相対的なずれは $\frac{(2/5)Z^4R^2}{Z^2/2}=\frac45(ZR)^2$ 以下で、小さいパラメータは原子核の半径と $1s$ 軌道の半径 $1/Z$ の比 ZR である。
(4) $R=1.086/52918=2.052\times10^{-5}$。$\frac25R^2=1.685\times10^{-10}$ hartree $=4.58\times10^{-9}$ eV（周波数に直すと約 1.1 MHz）。基底エネルギー $-\frac12$ hartree に対する相対的なずれは 3.4×10^{-10} 以下である。$ZR\ll1$ なので $\mathrm{e}^{-2Zr}\approx1$ の近似は $r<R$ の範囲でほぼ正確で、この上界は 1 次の摂動のずれそのものにほぼ一致する（検算 `scripts/verify_ch03.py`）。水素の精密分光ではこの大きさのずれが測られ、陽子の半径を決める手段になっている。
(5) Stone の定理（定理 3.11）から $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}$、$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}$ はユニタリで、H^2 を保ち、H^2 の元に対して t で微分できる。$\psi_{1s}\in H^2$ について

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\Bigl(\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}\Bigr)=\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}(H_R-H)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}=\mathrm{i}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}W\mathrm{e}^{\mathrm{i}Z^2t/2}\psi_{1s}.$$

右辺のノルムは時刻によらず $\|W\psi_{1s}\|$ である。0 から t まで積分し、左からユニタリ $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}$ を掛けてもノルムは変わらないので

$$\|\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_Rt}\psi_{1s}\|=\|\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_Rt}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Ht}\psi_{1s}-\psi_{1s}\|\le t\,\|W\psi_{1s}\|.$$

さらに $\mathrm{e}^{-2Zr}\le1$ と $u=r/R$ で

$$\|W\psi_{1s}\|^2\le 4Z^3\int_0^R r^2W^2\mathrm{d}r=4Z^5R\int_0^1\Bigl(1-\frac{3u}{2}+\frac{u^3}{2}\Bigr)^2\mathrm{d}u=4Z^5R\cdot\frac{33}{140}=\frac{33}{35}Z^5R.$$

第 2 章の連続依存の評価は「残差 × 増幅率 e^{Lt}」の形をしていた。ここでも残差は $W\psi_{1s}$ だが、時間発展がユニタリなので増幅率は 1 で、誤差は時間に比例してしか増えない。第 2 章で述べた

「構造があると増幅率を下げられる」の例で、その構造が自己共役性（Stone の定理）である。なお状態の残差は $R^{1/2}$ の大きさで、(3) のエネルギーのずれ R^2 よりずっと大きい。W は原点で Z/r のように大きく、$W\psi_{1s}$ のノルムはその狭い領域で決まるのに対し、エネルギーのずれは W を体積 R^3 の範囲で平均した量だからである。

(6) 点電荷で計算することは、R を含む問題の族 P_R で $R \to 0$ の極限の問題 P_0 を解くことなので、B 型（極限）の近似である。小さいパラメータは ZR で、(2)(3) の挟み撃ち $0 \le E_R - (-\frac{Z^2}{2}) \le \frac{4}{5}(ZR)^2 \cdot \frac{Z^2}{2}$ がその誤差評価になっている。一方 (3) の上界そのものは、H_R の固有値を 1 次元の部分空間 $\mathrm{span}\{\psi_{1s}\}$ への射影で評価したもので、A 型（射影）の評価である。B 型の近似の誤差を、A 型の上界と下に有界性の下界で挟んで証明した、という組み立てになっている。