

変分法は,

1. 試行関数 $|\psi\rangle$ をたくさん用意し,
2. それぞれのエネルギー $E(\psi)$ を計算し,
3. その中で最小の $E(\psi)$ を E_0 の近似解とする

近似法である．ここでは，変分法の基本原理を説明する．

変分法の基本原理

任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ に対して $|\psi\rangle$ でのエネルギー関数 $E(\psi)$ について,

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0 \quad (0.0.1)$$

なる不等式が成り立つ．ただし E_0 は \hat{H} の固有エネルギーの中で最低のものである．

Proof. 任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ を Hilbert 空間の基底 $|k\rangle$ を用いて,

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle \quad (0.0.2)$$

と展開する．左から $\langle k'|$ を作用させると

$$\langle k'|\psi\rangle = \sum_k c_k \langle k'|k\rangle = \sum_k c_k \delta_{k',k} = c_{k'} \quad (0.0.3)$$

を得る．式 (0.0.3) は任意の k に対して成り立つので式 (0.0.2) は以下のように変形できる．

$$|\psi\rangle = \sum_k \langle k|\psi\rangle |k\rangle \quad (0.0.4)$$

$$= \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \quad (0.0.5)$$

式 (0.0.5) を用いて式 (0.0.1) の分子を以下のように変形する．

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{H} \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \quad (0.0.6)$$

$$= \sum_k \langle\psi|\hat{H}|k\rangle \langle k|\psi\rangle \quad (0.0.7)$$

$$= \sum_k E_k \langle\psi|k\rangle \langle k|\psi\rangle \quad (0.0.8)$$

$$= \sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2 \quad (0.0.9)$$

また,

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2 \quad (0.0.10)$$

であるから,

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \quad (0.0.11)$$

$$= \frac{\sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} \quad (0.0.12)$$

$$\geq \frac{\sum_k E_0 |\langle k|\psi \rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi \rangle|^2} = E_0 \quad (0.0.13)$$

を得る。 □

つまり、あらゆる状態ベクトル $|\psi\rangle$ のエネルギーは基底エネルギー E_0 以上である。

例題 0.1

ポテンシャル $V(x) = \lambda x^4$ 中に粒子がある系を考える。この系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \quad (0.0.14)$$

である。予想される基底状態が満たすべき条件は

- $x = 0$ で存在確率が最大
- $|x| \rightarrow \infty$ で存在確率が 0
- 節がない^a

である。この条件と変分法を用いて、エネルギーの近似値を求めよ。

^a節があると微係数が大きい点が存在し、これは運動エネルギーを大きくしてしまう。

試行関数として $\psi(x, \alpha) = e^{-\alpha x^2/2}$, $\alpha > 0$ として、エネルギー関数を計算する。見通しをよくするために、

$$I_0 := \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.15)$$

$$I_1 := \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.16)$$

$$I_2 := \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.17)$$

とすると、

$$E(\alpha) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{H} \psi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx} \quad (0.0.18)$$

$$= \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx} \quad (0.0.19)$$

$$= \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \alpha I_0 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} I_1 + \lambda I_2}{I_0} \quad (0.0.20)$$

である。 I_1 は、

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{d}{dx} \left(-\frac{e^{-\alpha x^2}}{2\alpha} \right) dx \quad (0.0.21)$$

$$= -\frac{1}{2\alpha} \left(\left[x e^{-\alpha x^2} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right) \quad (0.0.22)$$

$$= \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.23)$$

$$= \frac{1}{2\alpha} I_0 \quad (0.0.24)$$

と計算できる． I_2 は，

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x^3 \frac{d}{dx} \left(-\frac{e^{-\alpha x^2}}{2\alpha} \right) dx \quad (0.0.25)$$

$$= -\frac{1}{2\alpha} \left(\left[x^3 e^{-\alpha x^2} \right]_{-\infty}^{\infty} - 3 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \right) \quad (0.0.26)$$

$$= \frac{3}{2\alpha} I_1 \quad (0.0.27)$$

$$= \frac{3}{4\alpha^2} I_0 \quad (0.0.28)$$

であるから，式 (0.0.20) は，

$$E(\alpha) = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \alpha I_0 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \frac{1}{2\alpha} I_0 + \lambda \frac{3}{4\alpha} I_0}{I_0} \quad (0.0.29)$$

$$= \frac{\hbar^2 \alpha}{4m} + \frac{3\lambda}{4\alpha^2} \quad (0.0.30)$$

となる．第1項は運動エネルギーを，第2項はポテンシャルエネルギーを，それぞれ表している^a．式 (0.0.20) の最小値が基底エネルギー E_0 の近似解である．よって， $\frac{d}{d\alpha} E(\alpha_0) = 0$ となる α_0 を式 (0.0.20) に代入することで近似解，

$$E(\alpha_0) = \frac{3}{8} \left(\frac{6\hbar^4 \lambda}{m^2} \right)^{1/3} \quad (0.0.31)$$

を得る．

^aポテンシャルエネルギーの項は α が大きくなるほど小さくなる．これは，波動関数が狭まり $x=0$ での存在確率が大きくなるためである．一方，運動エネルギーの項は α が大きくなるほど大きくなる．これは，不確定性関係 $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ より，運動量のばらつきが大きくなるためである．