真の基底状態 $|E_0\rangle$ に第 1 励起状態 $|E_1\rangle$ を 10%含んだ試行関数 $|\psi\rangle = |E_0\rangle + \frac{1}{10}|E_1\rangle$ を使ってエネルギーを計算する．

$$
\begin{aligned}
E(\psi) &= \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} && (0.0.1)\\
&= \frac{\langle E_0|\,\hat{H}\,|E_0\rangle + \frac{1}{100}\langle E_1|\hat{H}|E_1\rangle}{1+\frac{1}{100}} && (0.0.2)\\
&= \frac{E_0 + 0.01E_1}{1.01} && (0.0.3)\\
&\approx 0.99E_0 + 0.01E_1 && (0.0.4)
\end{aligned}
$$

試行関数で 10%含まれていた誤差がエネルギーでは 1%に収まっている．

例題 0.1

無限井戸型ポテンシャル $[-a, a]$ を考える．この問題を厳密に解けば n 番目のエネルギー準位は，

$$
E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2 \tag{0.0.5}
$$

と計算できるが，ここでは変分法を用いて近似解を求める．予想される試行関数の条件は

- $\psi(a) = \psi(-a) = 0$
- 節がない

である．よって今回は

$$
\psi(x) = a^2 - x^2 \tag{0.0.6}
$$

を採用する．この試行関数を用いたときの基底エネルギーを見積もれ．

$$
\begin{aligned}
E(\psi) &= \frac{\displaystyle\int_{-a}^{a}\left(a^2-x^2\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)\left(a^2-x^2\right)\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-a}^{a}\left(a^2-x^2\right)^2\mathrm{d}x} && (0.0.7)\\
&= \frac{10}{\pi^2}E_1 && (0.0.8)\\
&\approx 1.01E_1 && (0.0.9)
\end{aligned}
$$

真の基底エネルギー E_1 に近い値が得られた[a]．

[a] このくらいの計算が期末試験に出たことがある．