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.

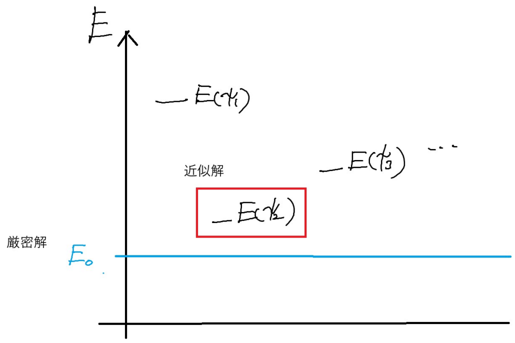


**図 1: 変分法**

まず，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,

$$E(\psi) = \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \tag{0.0.1}$$

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,

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle \tag{0.0.2}$$

と展開する．また,

$$\hat{H} |k\rangle = E_k |k\rangle \tag{0.0.3}$$

とする．**式** (0.0.2) を**式** (0.0.1) に用いると,

$$\begin{aligned} E(\psi) &= \frac{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} && (0.0.4) \\ &= \frac{\sum_{k,k'} \left\langle k \middle| c_k^* \hat{H} c_{k'} \middle| k' \right\rangle}{\sum_{k,k'} \langle k | c_k^* c_{k'} | k' \rangle} && (0.0.5) \end{aligned}$$

$$
= \frac{\displaystyle\sum_{k,k'} c_n^* c_{n'} E_{k'} \langle k|k' \rangle}{\displaystyle\sum_{k,k'} c_k^* c_{k'} \langle k|k' \rangle} \tag{0.0.6}
$$

$$
= E_k \geq E_0 \tag{0.0.7}
$$

となる．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，

$$
\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \lambda x^4 \tag{0.0.8}
$$

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
- $|x| \to \infty$ 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，基底エネルギーの近似値を求めよ．試行関数として，

$$
\psi(x, \alpha) = \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \tag{0.0.9}
$$

なる $\psi(x, \alpha)$ を用いよ．ただし，$\alpha > 0$ である．

[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．

---

エネルギー関数を計算する．見通しをよくするために，

$$
I_0 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.10}
$$

$$
I_1 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.11}
$$

$$
I_2 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.12}
$$

とすると，

$$
E(\alpha) = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{H} \psi\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi\,\mathrm{d}x} \tag{0.0.13}
$$

$$
= \frac{\displaystyle\frac{\hbar^2}{2m}\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x} \tag{0.0.14}
$$

$$
= \frac{\displaystyle\frac{\hbar^2}{2m}\alpha I_0 - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} I_1 + \lambda I_2}{I_0} \tag{0.0.15}
$$

である．$I_1$ は,

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-\frac{\mathrm{e}^{-\alpha x^2}}{2\alpha}\right)\mathrm{d}x \tag{0.0.16}$$

$$= -\frac{1}{2\alpha}\left(\left[x\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x\right) \tag{0.0.17}$$

$$= \frac{1}{2\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.18}$$

$$= \frac{1}{2\alpha} I_0 \tag{0.0.19}$$

と計算できる．$I_2$ は,

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x^3 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-\frac{\mathrm{e}^{-\alpha x^2}}{2\alpha}\right)\mathrm{d}x \tag{0.0.20}$$

$$= -\frac{1}{2\alpha}\left(\left[x^3\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\right]_{-\infty}^{\infty} - 3\int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x\right) \tag{0.0.21}$$

$$= \frac{3}{2\alpha} I_1 \tag{0.0.22}$$

$$= \frac{3}{4\alpha^2} I_0 \tag{0.0.23}$$

であるから，**式** (0.0.15) は,

$$E(\alpha) = \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\alpha I_0 - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\frac{1}{2\alpha}I_0 + \lambda\frac{3}{4\alpha}I_0}{I_0} \tag{0.0.24}$$

$$= \frac{\hbar^2\alpha}{4m} + \frac{3\lambda}{4\alpha^2} \tag{0.0.25}$$

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** (0.0.15) の最小値が基底エネルギー $E_0$ の近似解である．よって，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}E(\alpha_0) = 0$ となる $\alpha_0$ を**式** (0.0.15) に代入することで近似解,

$$E(\alpha_0) = \frac{3}{8}\left(\frac{6\hbar^4\lambda}{m^2}\right)^{1/3} \tag{0.0.26}$$

を得る．

[a] ポテンシャルエネルギーの項は $\alpha$ 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 $\alpha$ 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．