任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ に対して以下の不等式が成り立つ．

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

Proof. 任意の状態ベクトル $|\psi\rangle$ を

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$$

と展開する．左から $\langle k'|$ を作用させると

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

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

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_k \langle k|\psi\rangle |k\rangle \\ &= \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle \end{aligned}$$

これを用いて**式** (??) の分母を以下のように変形する．

$$\begin{aligned} \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle &= \langle\psi|\hat{H}\sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle \\ &= \sum_k \langle\psi|\hat{H}|k\rangle\langle k|\psi\rangle \\ &= \sum_k E_k \langle\psi|k\rangle\langle k|\psi\rangle \\ &= \sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2 \end{aligned}$$

また，

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2$$

であるので，

$$E(\psi) = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} \geq \frac{\sum_k E_0 |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} = E_0$$

が示される． □

式 (??) よ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．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．

例 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 Hamiltonian は

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

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，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 $\psi(x,\alpha) = \mathrm{e}^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$，$\alpha > 0$ を考える．**式** (??) の右辺を計算すると，

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, \mathrm{d}x}{\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}x} \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha}{4m} + \frac{3\lambda}{4\alpha^2} \end{aligned}$$

を得る．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** (??) 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 α_0 を**式** (??) に代入することで近似解，

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

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．