

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。

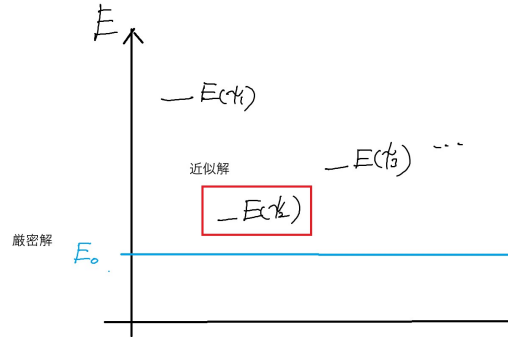


図 1: 変分法

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、

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

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。また、

$$\hat{H} |k\rangle = E_k |k\rangle \quad (0.0.3)$$

とする。式 (0.0.2) を式 (0.0.1) に用いると、

$$E(\psi) = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (0.0.4)$$

$$= \frac{\sum_{k,k'} \langle k | c_k^* \hat{H} c_{k'} | k' \rangle}{\sum_{k,k'} \langle k | c_k^* c_{k'} | k' \rangle} \quad (0.0.5)$$

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

$$= E_k \geq E_0 \quad (0.0.7)$$

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． \square

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，

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \quad (0.0.8)$$

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

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

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，

$$I_0 := \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.10)$$

$$I_1 := \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.11)$$

$$I_2 := \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.12)$$

とすると，

$$E(\alpha) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{H} \psi dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx} \quad (0.0.13)$$

$$= \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx} \quad (0.0.14)$$

$$= \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \alpha I_0 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} I_1 + \lambda I_2}{I_0} \quad (0.0.15)$$

である。 I_1 は,

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

$$= -\frac{1}{2\alpha} \left([x e^{-\alpha x^2}]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right) \quad (0.0.17)$$

$$= \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \quad (0.0.18)$$

$$= \frac{1}{2\alpha} I_0 \quad (0.0.19)$$

と計算できる。 I_2 は,

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

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

$$= \frac{3}{2\alpha} I_1 \quad (0.0.22)$$

$$= \frac{3}{4\alpha^2} I_0 \quad (0.0.23)$$

であるから、式 (0.0.15) は,

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

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

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、 $\frac{d}{d\alpha} E(\alpha_0) = 0$ となる α_0 を式 (0.0.15) に代入することで近似解,

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

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。