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.

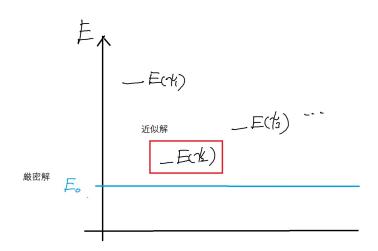


図 1: 変分法

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,

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

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. 左から  $\langle k' |$  を作用させると

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

1



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.

$$|\psi\rangle = \sum_{k} \langle k|\psi\rangle \,|k\rangle \tag{0.0.4}$$

$$= \sum_{k} |k\rangle \langle k|\psi\rangle \tag{0.0.5}$$

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.

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} \sum_{k} | k \rangle \langle k | \psi \rangle \tag{0.0.6}$$

$$= \sum_{k} \langle \psi | \hat{H} | k \rangle \langle k | \psi \rangle \tag{0.0.7}$$

$$= \sum_{k} E_{k} \langle \psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle \tag{0.0.8}$$

$$= \sum_{k} E_k |\langle k | \psi \rangle|^2 \tag{0.0.9}$$

また,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{k} |\langle k | \psi \rangle|^2 \tag{0.0.10}$$

であるから,

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

$$= \frac{\sum_{k} E_{k} |\langle k | \psi \rangle|^{2}}{\sum_{k} |\langle k | \psi \rangle|^{2}}$$
 (0.0.12)

$$\geq \frac{\sum_{k} E_0 |\langle k | \psi \rangle|^2}{\sum_{k} |\langle k | \psi \rangle|^2} = E_0 \tag{0.0.13}$$

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

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

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
- $|x| \to \infty$  で存在確率が 0
- 節がない<sup>a</sup>

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  $\psi(x,\alpha)=\mathrm{e}^{-\alpha x^2/2},\ \alpha>0$  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、

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

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

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

とすると,

$$E(\alpha) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{H} \psi \, \mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi \, \mathrm{d}x}$$
(0.0.18)

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

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

である.  $I_1$  は,

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

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

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

$$=\frac{1}{2\alpha}I_0\tag{0.0.24}$$

と計算できる.  $I_2$  は,

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

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

$$=\frac{3}{2\alpha}I_1\tag{0.0.27}$$

$$=\frac{3}{4\alpha^2}I_0\tag{0.0.28}$$

であるから,式(0.0.20)は,

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

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

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, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}E(\alpha_0)=0$  となる  $\alpha_0$  を式 (0.0.20) に代入することで近似解,

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

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.

