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．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,

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

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．左から $\langle k'|$ を作用させると

$$\langle k'|\psi\rangle = \sum_k c_k \langle k'|k\rangle = \sum_k c_k \delta_{k',k} = c_{k'} \tag{0.0.3}$$

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．

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_k \langle k|\psi\rangle |k\rangle && (0.0.4) \\ &= \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle && (0.0.5) \end{aligned}$$

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．

$$\begin{aligned} \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle &= \langle\psi| \hat{H} \sum_k |k\rangle \langle k|\psi\rangle && (0.0.6) \\ &= \sum_k \langle\psi| \hat{H} |k\rangle \langle k|\psi\rangle && (0.0.7) \\ &= \sum_k E_k \langle\psi|k\rangle \langle k|\psi\rangle && (0.0.8) \\ &= \sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2 && (0.0.9) \end{aligned}$$

また,

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

であるから,

$$\begin{aligned} E(\psi) &= \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} && (0.0.11) \\ &= \frac{\sum_k E_k |\langle k|\psi\rangle|^2}{\sum_k |\langle k|\psi\rangle|^2} && (0.0.12) \end{aligned}$$

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

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

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

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

$$I_0 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.15}$$

$$I_1 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.16}$$

$$I_2 \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} x^4\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x \tag{0.0.17}$$

とすると，

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

$$= \frac{\dfrac{\hbar^2}{2m}\alpha\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x - \dfrac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x + \lambda\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} x^4\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x} \tag{0.0.19}$$

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

である．I_1 は，

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

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

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

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

と計算できる．I_2 は,

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

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

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

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

であるから，**式** (0.0.20) は,

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

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

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 α_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 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．