

* S エネルギーに対する変分とシュレディンガー方程式は等価であること

変分変分法の問題を示す

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad \dots (1)$$

$$\delta \left(\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \right) = 0 \quad \dots (2)$$

ラグランジュの未定乗数 E を導入 (1) と (2) は 2つの式と等価

$$\delta \left[\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau - E \cdot \int \psi^* \psi d\tau \right] = 0 \quad \dots (3)$$

$$\text{Dirac 法則}$$

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \dots (4)$$

$$\rightarrow E[\psi] \cdot \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

ψ についての変分 $\delta\psi$

$$\underbrace{\delta E}_{\downarrow 0} \cdot \langle \psi | \psi \rangle + \underbrace{E \delta \langle \psi | \psi \rangle}_{=0} + \underbrace{E \cdot \langle \psi | \delta\psi \rangle}_{=0} = \underbrace{\langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle}_{=0} + \underbrace{\langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle}_{=0}$$

$\rightarrow$

$$\rightarrow \langle \delta\psi | (\hat{H} - E) | \psi \rangle + \langle \psi | (\hat{H} - E) | \delta\psi \rangle = 0 \quad \dots (5)$$

物理量の変分を考慮すると $|\delta\psi\rangle$ と $\langle\delta\psi|$ は独立であると仮定する。

$$\rightarrow \langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0$$

$$\langle \psi | \hat{H} - E | \delta\psi \rangle = 0$$

$\hat{H} : \text{Hilbert space}$

$$\therefore (\hat{H} - E) | \psi \rangle = 0$$

$$\rightarrow \hat{H} | \psi \rangle = E | \psi \rangle \quad \parallel$$

§ 変分法 (Variation method)

- 変分法では次の変分原理を用いて、ハミルトニアン $\hat{H}$ の最低固有値とその固有関数を近似的に求める。

$\hat{H}$ の最低固有値 E_0 , それに対応する固有関数を ψ_0 とすると、規格化条件

$$\int \psi_0^* \psi_0 d\tau = 1 \quad \dots (1)$$

を満足する(一価連続微分可能な)関数を ϕ_0 とすると

$$I(\phi_0) \equiv \int \phi_0^* \hat{H} \phi_0 d\tau \geq E_0 \quad \dots (2)^* \quad I(\phi_0): \text{関数 } \phi_0 \text{ の関数 (汎関数)}$$

である。ただし、上式で等号が成立するのは $\phi_0 = \psi_0$ の場合に限る。

証明

$\hat{H}$ の固有値と固有関数の組 $E_i, \psi_i (i=0, 1, 2, \dots)$ とし、 ψ_0 を ψ_i の展開すると

$$\psi_0 = c_0 \psi_0 + c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots = \sum_i c_i \psi_i \quad \dots (3)$$

$\{\psi_i\}$ の規格直交性

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad \dots (5)$$

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (i=1, 2, \dots) \quad \dots (4)$$

より

$$\begin{aligned} \int \psi_0^* \psi_0 d\tau &= \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau \\ &= \sum_i |c_i|^2 \quad \dots (6) \end{aligned}$$

さらに

$$\begin{aligned} I &\equiv \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 E_i \end{aligned}$$

$$\therefore I \geq \sum_i |c_i|^2 E_0 = E_0 \quad E_1, E_2, \dots \geq E_0$$

(最後の式で不等号がついたのは、 ψ_i の固有値 E_i を全て最低固有値 E_0 におさかえたためである。) //

以上より、 ϕ_0 が (E_0 に近似的) 真の固有関数 ψ_0 と一致するとき限り、

$$I \equiv \int \phi_0^* \hat{H} \phi_0 d\tau$$

が最小値 E_0 をとることがわかる。

ϕ_0 : 試行関数 (trial function)

試行関数 ψ_0 が規格化されている場合は (2) 式は次のようになる

$$\boxed{\frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \geq E_0} \quad \dots (2')$$

- ・変分計算(変分法)を適用するときには、¹⁾ ψ_0 に適当な関数を用いて (2) or (2') の右辺①

$$\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau \quad (\text{または } \int d\psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau / \int \psi_0^* \psi_0 d\tau) \text{ を計算する。}$$

ψ_0 をいろいろ変化させたときに得られる全ての値が上の不等式を満たしている。

(a) その中で、最小の積分値が E_0 に近い。
→ 最も

(c) 積分値を小さくにするような ψ_0 を求めれば、そのときの積分値が E_0 の近似値となり、 ψ_0 が近似の波動関数を与える。この関数が真の関数 ψ_0 に一致したときにはじめて真のエネルギー E_0 を求める。

(d) したがって ψ_0 を小さくする ψ_0 を見つけることがエネルギーの近似の精度を上げることに繋がる。

・試行関数の選び方

(i) 正しい波動関数 ψ_0 の性質を反映する ψ_0 とあること。

(ii) ハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値を求める計算が解析的に得られる様に、単純な関数であることが望ましい。

実際には上の2つの要求を満たす関数にあるパラメータ α を含ませた $\psi_0(\alpha)$ を用いて計算した。積分を α について(偏)微分したものが 0 になるという条件から、最適パラメータ値を求める。

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial I(\psi_0(\alpha))}{\partial \alpha} \quad \boxed{0 = \frac{\partial I}{\partial \alpha}} \\ &= \frac{\partial I}{\partial \alpha} \delta \alpha \\ \therefore \frac{\partial I}{\partial \alpha} &= 0 \end{aligned}$$