§ 変分法

1. 定常状態の Schrödinger 方程式と変分原理

- **定常状態の Schrödinger 方程式**

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})\,. \tag{1}$$

- **$\psi^*(\mathrm{r})$ と $\psi(\mathrm{r})$ の汎関数 $\mathcal{H}$, $\mathcal{N}$**

$$\mathcal{H}[\psi,\psi^*] \equiv \int \psi^*(\mathbf{r})\hat{H}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}\,, \qquad \mathcal{N}[\psi,\psi^*] \equiv \int \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2}$$

- **Schrödinger 方程式に対する変分原理 — $\mathcal{N}=1$ の条件の下で $\mathcal{H}$ を最小にせよ**

次の汎関数を考える。

$$\mathcal{J}[\psi,\psi^*] \equiv \mathcal{H}[\psi,\psi^*] - E\mathcal{N}[\psi,\psi^*] \tag{3}$$

ここで、E は Lagrange の未定乗数で、規格化条件 $\mathcal{N}=1$ は $\partial\mathcal{J}/\partial E = -1$ と等価

汎関数 (3) の中で、$\psi(\mathbf{r}) \to \psi(\mathbf{r}) + \delta\psi(\mathbf{r})$ および $\psi^*(\mathbf{r}) \to \psi^*(\mathbf{r}) + \delta\bar{\psi}(\mathbf{r})$ と変化させる。

対応する $\mathcal{J}$ の一次の変化 $\delta\mathcal{J}$

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{J} &= \int \left\{\delta\bar{\psi}(\mathbf{r})[\hat{H}\psi(\mathbf{r}) - E\psi(\mathbf{r})] + \psi^*(\mathbf{r})[\hat{H}\delta\psi(\mathbf{r}) - E\delta\psi(\mathbf{r})]\right\} d\mathbf{r} \\ &= \int \left\{\delta\bar{\psi}(\mathbf{r})[\hat{H}\psi(\mathbf{r}) - E\psi(\mathbf{r})] + [\hat{H}\psi(\mathbf{r}) - E\psi(\mathbf{r})]^*\delta\psi(\mathbf{r})\right\} d\mathbf{r}\end{aligned} \tag{4}$$

$\psi(\mathbf{r})$ が $\mathcal{J}$ を最小にするための必要条件 — 任意の $\delta\bar{\psi}$ と $\delta\psi$ について $\delta\mathcal{J} = 0$

$$\Updownarrow$$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{5}$$

汎関数 $\mathcal{J}$ は、E を含まない次の汎関数と等価

$$\mathcal{E}[\psi,\psi^*] \equiv \frac{\mathcal{H}[\psi,\psi^*]}{\mathcal{N}[\psi,\psi^*]} = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{6}$$

- **変分法の利点**

変分波動関数の選び方に応じて、極めて良い近似ができることがある。

2 応用例 — 一次元調和振動子

一次元調和振動子の Hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\,. \tag{7}$$

- 基底状態

基底状態に対する変分波動関数を次の形に選ぶ。

$$\psi_0(\mathbf{r}) = A\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} \tag{8}$$

ここで、$\alpha > 0$ と A は変分パラメータ。この ψ_0 に対して、$\langle\psi_0|\psi_0\rangle$ と $\langle\psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle$ を計算する。

$$\langle\psi_0|\psi_0\rangle = |A|^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}dx = |A|^2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
\langle\psi_0|\hat{H}|\psi_0\rangle &= |A|^2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}[(-\alpha x)^2-\alpha]+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right\}dx \\
&= |A|^2\left[\frac{\hbar^2\alpha}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}dx+\left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\right)\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}x^2dx\right] \\
&= |A|^2\left[\frac{\hbar^2\alpha}{2m}+\left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\right)\frac{\partial}{\partial\alpha}\right]\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\alpha x^2}x^2dx \\
&= |A|^2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\left[\frac{\hbar^2\alpha}{2m}-\left(-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\right)\frac{-1}{2\alpha}\right] \\
&= |A|^2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\left(\frac{\hbar^2\alpha}{4m}+\frac{m\omega^2}{4\alpha}\right)
\end{aligned} \tag{10}$$

(9) 式と (10) 式より、(6) 式は次のようになる。

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2\alpha}{4m}+\frac{m\omega^2}{4\alpha} \tag{11}$$

変分パラメータ α について $\mathcal{E}$ を最小化する。

$$0 = \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\alpha} = \frac{\hbar^2}{4m}-\frac{m\omega^2}{4\alpha^2} \quad\longrightarrow\quad \alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \tag{12}$$

(8) 式と (11) 式に代入すると、固有関数と固有値が次のように求まる。

$$\psi_0(\mathbf{r}) = A\exp\!\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right), \qquad \mathcal{E} = \frac{1}{2}\hbar\omega\,. \tag{13}$$

この固有関数と固有値は、正しいものと一致することに注意。これは、変分波動関数を (8) の形に選んだことによる。

- 第一励起状態

第一励起状態の波動関数 $\psi_1(\mathbf{r})$ は、異なる固有値に属する固有関数の直交性より、基底状態の波動関数 (13) と直交する：$\langle\psi_0|\psi_1\rangle = 0$

この条件を満たす変分波動関数として、次のものを選ぶ。

$$\psi_1(\mathbf{r}) = Bx\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta x^2} \qquad \text{奇関数} \tag{14}$$

ここで、$\beta > 0$ と B は変分パラメータ。この ψ_1 に対して、$\langle\psi_1|\psi_1\rangle$ と $\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle$ を計算する。

$$\langle\psi_1|\psi_1\rangle = |B|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2} x^2 dx = -|B|^2 \frac{\partial}{\partial\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2} dx = -|B|^2 \frac{\partial}{\partial\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{|B|^2}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \tag{15}$$

また、$(x\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta x^2})'' = [(1-\beta x^2)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta x^2}]' = (-3\beta x + \beta^2 x^3)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta x^2}$ より、$\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle &= |B|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2} \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}[\beta^2 x^4 - 3\beta x^2] + \frac{1}{2}m\omega^2 x^4\right\} dx \\
&= |B|^2 \left[\frac{3\hbar^2\beta}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2} x^2 dx + \left(-\frac{\hbar^2\beta^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2} x^4 dx\right] \\
&= |B|^2 \left[\frac{3\hbar^2\beta}{2m} - \left(-\frac{\hbar^2\beta^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\right)\frac{\partial}{\partial\beta}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta x^2} x^2 dx \\
&= |B|^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} \left[\frac{3\hbar^2\beta}{2m} - \left(-\frac{\hbar^2\beta^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\right)\frac{-3}{2\beta}\right] \\
&= |B|^2 \frac{3\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} \left(\frac{\hbar^2\beta}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\beta}\right)
\end{aligned} \tag{16}$$

(15) 式と (16) 式より、(6) 式は次のようになる。

$$\mathcal{E} = 3\left(\frac{\hbar^2\beta}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\beta}\right) \tag{17}$$

変分パラメータ β について $\mathcal{E}$ を最小化する。

$$0 = \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\beta} = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4\beta^2} \quad\longrightarrow\quad \beta = \frac{m\omega}{\hbar} \tag{18}$$

(14) 式と (17) 式に代入すると、固有関数と固有値が次のように求まる。

$$\psi_1(\mathbf{r}) = Bx\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right), \qquad \mathcal{E} = \frac{3}{2}\hbar\omega\,. \tag{19}$$

- 第二励起状態

$\langle\psi_0|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$ を満たすように $\psi_2(\mathbf{r})$ を構成して、同様の計算をすればよい。