

変分原理

取り敢えず、波動関数が規格化されていない場合も考慮して次の式を見てみよう:

$$\int_{\text{全空間}} \psi^* \hat{H} \psi d^N V = \int_{\text{全空間}} \psi^* E \psi d^N V = E \int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V, \quad (1)$$

但し、定常状態の波動関数 ψ はエネルギー固有状態なので $\hat{H}\psi = E\psi$ を用いた。また $d^N V$ は、 N 個の粒子の座標 $\{q_1(i), q_2(i), q_3(i)\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) に対する、微小体積 dV_i の積、

$$d^N V \equiv dV_1 dV_2 \cdots dV_N \quad (2)$$

を表すものとする。この式の両辺を、 $\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V$ で割ってやると、

$$E = \frac{\int_{\text{全空間}} \psi^* \hat{H} \psi d^N V}{\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V}, \quad (3)$$

ここでこの式の右辺の分母に注目しよう。いま、

$$\tilde{\psi} \equiv \frac{1}{\sqrt{\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V}} \psi, \quad (4)$$

と置いてやると、(3) 式は容易に、

$$E = \int_{\text{全空間}} \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d^N V, \quad (5)$$

となり規格化された波動関数で表された式になるのであった。つまり、(3) 式と (5) 式は全く等価であるといえる。

いま、(5) 式においてこれを作用積分とみなして変分を考える。物理的考察からエネルギー状態はいくらでも高く出来るのでこの変分が 0 になるのはエネルギー状態が最低、つまり基底状態以外ありえない。今この作用積分は ψ の積分汎関数になっていてエネルギーに対応するから、 $\varepsilon(\psi)$ と表すことにすると、

$$\varepsilon(\psi) = \int_{\text{全空間}} \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d^N V, \quad (6)$$

が成り立つわけであるが、当然基底状態 E_1 以上の値しか取れないので、

$$\varepsilon(\psi) \geq E_1 \quad (7)$$

が成り立つはずである。結局規格化前に戻しても、

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\int_{\text{全空間}} \psi^* \hat{H} \psi d^N V}{\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V} \geq E_1 \quad (8)$$

が成り立つことが分かる。

このことを具体的に計算によって確かめると次のようになる:

今、ハミルトニアン \hat{H} はエルミート演算子だから、そのエネルギー固有値 E_n に対するエネルギー固有関数達 ψ_n は完全系をなす。そこで任意の波動関数を、

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n \quad (9)$$

と $\{\psi_n\}$ で展開できる。すると、エネルギー固有値が縮退している場合も考慮して、 $E_1 \leq E_2 \leq \dots, \leq E_n \leq \dots$ 、

とエネルギー固有値が並べられているとき、

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\int_{\text{全空間}} \psi^* \hat{H} \psi d^N V}{\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V} \quad (10)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i)^* \hat{H} (\sum_{j=1}^{\infty} c_j \psi_j) d^N V}{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i)^* (\sum_{j=1}^{\infty} c_j \psi_j) d^N V} \quad (11)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* \psi_i^*) (\sum_{j=1}^{\infty} c_j \hat{H} \psi_j) d^N V}{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* \psi_i^*) (\sum_{j=1}^{\infty} c_j \psi_j) d^N V} \quad (12)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* \psi_i^*) (\sum_{j=1}^{\infty} c_j E_j \psi_j) d^N V}{\int_{\text{全空間}} \sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j \psi_i^* \psi_j d^N V} \quad (13)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} \sum_{i,j=1}^{\infty} E_j c_i^* c_j \psi_i^* \psi_j d^N V}{\sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j \int_{\text{全空間}} \psi_i^* \psi_j d^N V} \quad (14)$$

$$= \frac{\sum_{i,j=1}^{\infty} E_j c_i^* c_j \int_{\text{全空間}} \psi_i^* \psi_j d^N V}{\sum_{i,j=1}^{\infty} c_i^* c_j \delta_{ij}} \quad (15)$$

$$= \frac{\sum_{i,j=1}^{\infty} E_j c_i^* c_j \delta_{ij}}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i} \quad (16)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} E_i c_i^* c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2} \quad (17)$$

$$\geq \frac{\sum_{i=1}^{\infty} E_1 |c_i|^2}{\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2} = E_1 \quad (18)$$

以上より、

$$\varepsilon(\psi) \geq E_1 \quad (19)$$

が成り立ち、等号成立は、 $\psi = \psi_1$ 、つまり ψ が基底状態の波動関数の場合に限る。つまりもし左辺が右辺と一致したら、試験関数 ψ は基底状態の波動関数そのものを表していることになる。従って (10) 式の左辺を充分小さく出来れば、それは試験関数 ψ が基底状態の波動関数の良い近似となっていることを示している。これが変分原理より導かれる重要な事実である。

なお、実はこの変分原理は基底状態の波動関数を求めるだけにとどまらない。いま E_m 未満の波動関数が全て求まっているとき、それらの基底関数全てに直交する任意の関数 ψ は、

$$\psi = \sum_{n \geq m}^{\infty} c_n \psi_n \quad (20)$$

と表せるから、先ほどの議論と全く同様にして、

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\int_{\text{全空間}} \psi^* \hat{H} \psi d^N V}{\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V} = \frac{\sum_{i=m}^{\infty} E_i |c_i|^2}{\sum_{i=m}^{\infty} |c_i|^2} \geq \frac{\sum_{i=m}^{\infty} E_m |c_i|^2}{\sum_{i=m}^{\infty} |c_i|^2} = E_m \quad (21)$$

が得られ、等号成立は $\psi = \psi_m$ のときに限る。

リッツの変分法

変分原理はそれだけでも理論的意義があるが、試験関数に何を試せばよいのかは教えてくれない。しかし、現実の問題では、物理的考察などを行うことにより、例えば水素様原子の解析解を用いて試験関数を作るなどが可能である場合が多い。ここで波動関数 ψ はヒルベルト空間の元 $|\psi\rangle$ と対応しているから任意の波動関数は任意の線形独立な波動関数の線形結合で表せる。そこでいま、 M 個の任意の試験関数 $\{\phi_n\}$ の線形結合によって ψ が、

$$\psi \equiv \sum_{i=1}^M c_i \phi_i \quad (22)$$

と表されているとしよう、すると、 ψ は、 $\{c_n\}$ 達を上手く調節することにより、ある M 個の固有値 $\{\lambda_n\}$ ($n = 1, 2, \dots, M$) に対する近似的な固有関数に出来る。いま、 $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_M$ と並べられているとすると、真のエネルギー固有値に対して、

$$E_n \leq \lambda_n \quad (n = 1, 2, \dots, M), \quad (23)$$

とすることが出来る．これをレイリー・リッツの変分原理と呼ぶ．

ここで基底関数の直交性が無くても任意の波動関数に対してエネルギーの式は成り立つから，

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\int_{\text{全空間}} \psi^* \hat{H} \psi d^N V}{\int_{\text{全空間}} \psi^* \psi d^N V} \quad (24)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^M c_i \phi_i)^* \hat{H} (\sum_{j=1}^M c_j \phi_j) d^N V}{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^M c_i \phi_i)^* (\sum_{j=1}^M c_j \phi_j) d^N V} \quad (25)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^M c_i^* \phi_i^*) (\sum_{j=1}^M c_j \hat{H} \phi_j) d^N V}{\int_{\text{全空間}} (\sum_{i=1}^M c_i^* \phi_i^*) (\sum_{j=1}^M c_j \phi_j) d^N V} \quad (26)$$

$$= \frac{\int_{\text{全空間}} \sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j \phi_i^* \hat{H} \phi_j d^N V}{\int_{\text{全空間}} \sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j \phi_i^* \phi_j d^N V} \quad (27)$$

$$= \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \hat{H} \phi_j d^N V}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_j d^N V} \quad (28)$$

より，

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \hat{H} \phi_j d^N V}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_j d^N V} \quad (29)$$

が成り立つことになる．そこで，

$$H_{ij} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \hat{H} \phi_j d^N V, \quad (30)$$

$$S_{ij} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_j d^N V \quad (31)$$

と置くことにすると， H_{ij} と S_{ij} はともに定数だから，

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij}} \quad (32)$$

は， $\{c_i\}$ と $\{c_i^*\}$ の関数になる．ここで特に $\{c_i^*\}$ 達だけを動かせば，極値は全て求まるので上の式を c_k^* で偏微分してみよう．すると，

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k^*} = \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left[\frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij}} \right] \quad (33)$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^M c_j H_{kj}}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij}} - \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j H_{ij}}{(\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij})^2} \cdot \sum_{j=1}^M c_j S_{kj} \quad (34)$$

$$= 0 \quad (35)$$

より，

$$\sum_{j=1}^M H_{kj} c_j = \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij}} \cdot \sum_{j=1}^M S_{kj} c_j = \varepsilon \cdot \sum_{j=1}^M S_{kj} c_j \quad (36)$$

が得られる．従って $H = (H_{ij})$, $S = (S_{ij})$ と置いてこれを行列で表すと，

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1M} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{M1} & H_{M2} & \cdots & H_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_M \end{pmatrix} = \varepsilon(\psi) \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1M} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{M1} & S_{M2} & \cdots & S_{MM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_M \end{pmatrix} \quad (37)$$

つまり，

$$(H - \varepsilon S) \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (38)$$

が得られることになる。この行列方程式より、

$$\det [H - \varepsilon S] = 0 \quad (39)$$

を解くことにより、特性根 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ が求まる。これを用いれば、

$$H\mathbf{c} = \lambda_i S\mathbf{c} \quad (40)$$

が得られる。

ここでもし $\{\phi_n\}$ 達が規格直交化されているならば、

$$S_{ij} = \int_{\text{全空間}} \phi_i^* \phi_j d^N V = \delta_{ij} \quad (41)$$

より、当然重なり積分 S_{ij} は δ_{ij} になるので (40) 式は、

$$H\mathbf{c} = \lambda_i E\mathbf{c} = \lambda_i \mathbf{c} \quad (42)$$

より、 \mathbf{c} は求めたい近似的なエネルギー固有値 $\lambda_i \geq E_i$ に対する固有ベクトルになる。従って、これを解いて出来る列ベクトルを、

$$\tilde{\mathbf{c}}_i = \begin{pmatrix} \tilde{c}_{i1} \\ \tilde{c}_{i2} \\ \vdots \\ \tilde{c}_{iM} \end{pmatrix} \quad (43)$$

とすれば、

$$\psi_i = \sum_{n=1}^M \tilde{c}_{in} \phi_n \quad (44)$$

が、

$$\hat{H}\psi = \lambda_i \psi \quad (45)$$

の近似解となり、従って、基底関数が上手く選べていれば、

$$\hat{H}\psi_i \simeq E_i \psi_i \quad (46)$$

となりエネルギー固有値 E_i に対する波動関数の良い近似解を与える。

永年方程式

さて、前項までにレイリー・リッツの変分原理より、上手く選べば N 個の直交関数達によって、エネルギー固有値とそれに対するエネルギー固有状態の波動関数をエネルギーレベルが低い順から N 個まで近似的に求めることが出来た。当然足す項を増やせばそれだけ近似の精度が高くなるが、計算が複雑になりすぎてしまう。そこでここでは、たった二つの波動関数の線形結合で表すことを考える。いま、二つの関数、 ϕ_1 と ϕ_2 に対し、試験関数を、

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (47)$$

と置くと、(32) 式より、

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\sum_{i,j=1}^2 c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^2 c_i^* c_j S_{ij}} \quad (48)$$

が得られる。一方、(38) 式

$$(H - \varepsilon S) \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (49)$$

を成分で書くと,

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & H_{12} - \varepsilon S_{12} \\ H_{21} - \varepsilon S_{21} & H_{22} - \varepsilon S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (50)$$

つまり,

$$c_1(H_{11} - \varepsilon S_{11}) + c_2(H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0, \quad (51)$$

$$c_1(H_{21} - \varepsilon S_{21}) + c_2(H_{22} - \varepsilon S_{22}) = 0, \quad (52)$$

が成り立ちます. これを永年方程式と呼びます.

永年方程式を解くためには, 波動関数がなくなる条件として, (49) 式において, $\mathbf{c} \neq \mathbf{0}$ を要請する必要があります. このとき,

$$\det [H - \varepsilon S] = 0 \quad (53)$$

が満たすべき条件となります. レイリー・リッツの変分原理より, この解は基底状態 $\varepsilon = E_1$ と第一励起状態 $\varepsilon = E_2$ の近似解となります.