5. 量子力学における変分法

5-1 変分法とは何か?

量子力学の変分

エネルギー E は

$$\boxed{E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}}$$

である.

但し
$$\begin{cases} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^*(r)\, \hat{H}\, \psi(r)\, d^3r \\ \langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^*(r)\, \psi(r)\, d^3r \end{cases}$$

変分法

E を $\psi(r)$ の関数形をかえる事により最小にする

ψ^* の形を微小変化させる

$$\boxed{\psi^* \Rightarrow \psi^* + \delta\psi^*}$$

この時 E の変化量をみる.

No.

Date

$$\delta E[\psi] = E[\psi^* + \delta\psi^*] - E[\psi^*]$$

$$= \frac{\langle \psi + \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi + \delta\psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

[但：$\delta\psi^*$ は微小量]

- $\langle \psi + \delta\psi | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle$

$$= \langle \psi | \psi \rangle \left(1 + \frac{\langle \delta\psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right)$$

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

よって

$$\delta E[\psi] = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left(1 - \frac{\langle \delta\psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \cdots \right) \times \left(\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle \right)$$

$$\therefore \delta E[\psi] = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \left\{ \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle - \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \delta\psi | \psi \rangle \right\} + (\delta\psi)^2 \cdots$$

一方 $E = \dfrac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ だから

$$\delta E[\psi] = \frac{1}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \delta\psi | (\hat{H} - E) | \psi \rangle = 0$$

となる。

この式が任意の $\delta\psi$ に対して成立するためには

$$\boxed{\hat{H} | \psi \rangle = E | \psi \rangle}$$

であればよい。これは Schrödinger 方程式そのものである。

結局

$\psi(x)$ を完全に変分してしまうと
これは Schrödinger 方程式を
解く事と同じとなる

【実際の計算】

- まず、$\psi(r)$ の関数形を自分で決める

  例えば、$\underline{\psi(r) = N e^{-\alpha r^2}}$

  この時、α を変分パラメータ とり

- 水素原子の基底状態（1s-state）

  (1) $\psi(r) = N e^{-\alpha r}$

  正しいエネルギー固有値が求まる

  (2) $\psi(r) = N e^{-\alpha r^2}$

  正しいエネルギーよりも少し上に求まる

- 基本的には最低エネルギー状態のエネルギーのみが計算できる