

摂動法と変分法 (基礎物理化学 A、補助資料)

準備 (補足)

ψ_n と E_n は、ハミルトニアン H の固有関数と固有値であるとする。すなわち

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (1)$$

このとき

$$\int \psi_n^* H\psi_n d\mathbf{r} = E_n \int \psi_n^* \psi_n d\mathbf{r} = E_n$$

である。ただし、最後の等号で、 ψ_n は規格化されているとした。すなわち

$$\int \psi_n^* \psi_n d\mathbf{r} = 1$$

とした。証明は省くが、ハミルトニアンの固有関数系 $\{\psi_n\}$ には、「異なる固有値を持つ固有関数は互いに直交する」という性質がある*。すなわち

$$E_n \neq E_m \quad (n \neq m) \Rightarrow \int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r} = 0$$

上記二式をまとめて、次のように書くこともある。

$$\int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r} = \delta_{nm}$$

右辺は Kronecker のデルタと呼ばれる。この式は、「固有関数系 $\{\psi_n\}$ の規格直交性」を表している。

Dirac の記法

上記の式たちを、次のように略記することにする。

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$$\langle\psi_n|H|\psi_n\rangle = E_n\langle\psi_n|\psi_n\rangle = E_n$$

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1$$

$$E_n \neq E_m \quad (n \neq m) \Rightarrow \langle\psi_n|\psi_m\rangle = 0$$

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}$$

これは、Dirac の bracket 記法と呼ばれ、単なる積分の略記以上の意味を持つが、本講義では立ち入らない。

*これは、ハミルトニアンに限らず、エルミート演算子一般について成立つ性質である。

期待値

ハミルトニアン H の固有関数ではない波動関数 ϕ で表される状態を考える。この状態については、エネルギーは確定していない。エネルギーの観測結果の期待値は

$$\bar{E} = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

で計算される。(ϕ が規格化されているならば、分母は必要ない。)

式 (1) で与えられるハミルトニアン (一般にはエルミート演算子) の固有関数系 $\{\psi_n\}$ は、完全系を成すという性質がある。すなわち、上記の ϕ を、固有関数らの線形結合で表すことができる。

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \quad (2)$$

これより、

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2$$

となるので、 ϕ が規格化されているという条件は

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \Leftrightarrow \sum_n |c_n|^2 = 1$$

と表される。以下ではこれが満たされているとする。

同様の計算により、

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_m | H | \psi_n \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

すなわち、状態 ϕ のエネルギーの期待値は、エネルギー固有関数 ψ_n のエネルギー E_n を、規格化された重み $|c_n|^2$ で足し合わせたものになっている。これは、次のような意味を持つ。

「状態 ϕ についてエネルギーを観測すると、 E_n のうちのいずれかの値が得られる。(期待値 \bar{E} が観測値として得られるのではない。) 観測値として E_n が得られる確率が、 $|c_n|^2$ である[†]。」

[†]一般に、観測量はエルミート演算子で表される。その量を観測した結果は、その演算子の固有値のうちどれかになる。状態がその演算子の固有関数であれば、観測値はその固有値に確定している。そうでない一般の状態の場合は、波動関数を固有関数で展開し、その係数の絶対値の二乗が対応する観測値を得る確率となる。

摂動法 (結果のみ示す)

いま、解きたい問題のハミルトニアン H が、

$$H = H_0 + V$$

と書かれ、 H_0 については解かれている、すなわち

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

の解 $\psi_n^{(0)}$ と $E_n^{(0)}$ が既知であるとする。このとき、元の問題

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

の解は、次のように $\psi_n^{(0)}$ と $E_n^{(0)}$ で表すことができる。

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \quad (3)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \dots \quad (4)$$

ただし、 $E_n^{(0)}$ に縮退はないとする、すなわち、 $n \neq m$ ならば $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ であるとする。(縮退がある場合の摂動法は、もう少しだけ工夫を加える必要がある。)

右辺の第2項までを考慮する近似を1次の摂動法、第3項まで入れたのを2次の摂動法と呼ぶ。この次数は V に関する次数に対応している。式(4)では、1次の摂動法による補正項までが記されている。

変分法

ハミルトニアン H で表される系の最低エネルギー状態(基底状態)を考える。真の基底状態エネルギーを E_0 とする。いま、何らかの物理的考察により、基底状態の近似波動関数 ϕ を得たとする。これを「試行関数」と呼ぶことにする。変分原理によれば、どんな試行関数を持ってきても、それによるエネルギー期待値は E_0 よりも低くなることはない。すなわち、

$$E_0 \leq \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (5)$$

変分法では、右辺のエネルギー期待値が最低になるように、試行関数に含まれるパラメータを最適化する。その結果をもって、その試行関数が与える最善の近似とする。

式 (5) の証明

式 (1) のように、 H の正確な固有関数系と固有値を、 ψ_n 、 E_n とする。また、試行関数 ϕ を、式 (2) のように固有関数系で展開したとする。このとき、

$$\begin{aligned}\langle \phi | H | \phi \rangle - E_0 \langle \phi | \phi \rangle &= \langle \phi | H - E_0 | \phi \rangle \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \psi_n | H - E_0 | \psi_m \rangle \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m (E_m - E_0) \langle \psi_n | \psi_m \rangle \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m (E_n - E_0) \delta_{nm} \\ &= \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \\ &\geq 0\end{aligned}$$

最後の不等号は、 E_0 が最低エネルギー状態なので、全ての n について $E_n - E_0 \geq 0$ であることによる。これと、 $\langle \phi | \phi \rangle = \int |\phi|^2 dr > 0$ より、式 (5) が成立つ。