

7章 変分法

変分原理の云う所は、『近似関数を使って計算したエネルギーは、真のエネルギーよりも必ず高い』、
 というものである。もう少し厳密に記述すると以下の様になる。

変分原理

\hat{H} の固有値方程式 (Schrödinger 方程式) を考える。最低固有値
 を E_0 とし、対応する固有関数を ψ_0 とする。

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$$

規格化された有限・一価・連続な関数 ϕ を考える。

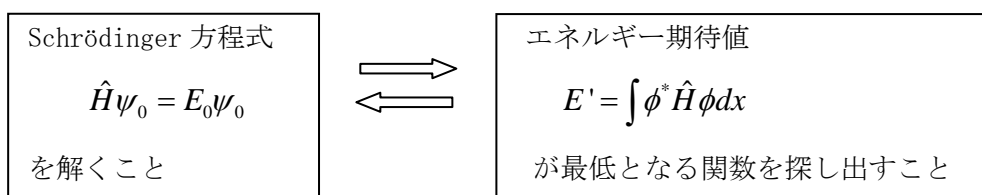
$$\int \phi^* \phi dx = 1$$

ϕ が与える \hat{H} の期待値は E_0 より必ず上方にある。つまり、

$$E' = \int \phi^* \hat{H} \phi dx \geq E_0 \quad .$$

但し、等号は $\psi_0 = \phi$ の場合に成立する。

変分原理は下図の左右が**等価**であることを教えている。証明は長くなるので省略する。



上図は、Schrödinger 方程式 (微分方程式) を解かずに解を見つける方法があることを示唆している。
 即ち、 \hat{H} のエネルギー期待値が低い関数を探し回り、最もエネルギー期待値が低い関数を見つければ、それが正しい波動関数になる。

変分原理は以下の**変分法**と呼ぶ近似解法を成立させる。

変分法 (パラメーターを含む場合)

適当なパラメーター λ を含む規格化された有限一価連続関数 $\phi(\mathbf{x}; \lambda)$ (これを変分法の試行関数と呼ぶ) を用意すると、次式のようにパラメーター λ を含む \hat{H} の期待値を計算することができる。

$$E(\lambda) = \int \phi(\mathbf{x}; \lambda)^* \hat{H} \phi(\mathbf{x}; \lambda) dx$$

λ を調節して $E(\lambda)$ を最小にする。このとき以下の条件が成り立つ。

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = 0$$

上式を満たす λ を λ_{\min} とすると、 $\phi(\mathbf{x}; \lambda_{\min})$ と $E(\lambda_{\min})$ が \hat{H} に対する近似固有関数と近似エネルギーになる。

この近似方法が良好に働くためには、 λ を変化させて作る様々な試行関数 $\phi(\mathbf{x}; \lambda)$ の中に厳密解に近い関数が存在することが必要である。

<例>

水素原子の Schrödinger 方程式は厳密に解けるのだが、例として変分法で解いてみよう。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

極座標 $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ 表示に変換し、動径 r の方程式だけを取りだすと次式となる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r) = E\psi(r)$$

ここで試行関数を次式のようにスレーター型関数にする ($\exp(-\lambda r)$ を含んだ電子の波動関数を量子化学の分野では Slater 型関数と呼んでいる)。

$$\chi(r) = 2\sqrt{\lambda^3} \exp(-\lambda r) \quad \text{①}$$

先頭の係数は規格化のために付けてある。規格化を確認しよう (動径方向 r だけの規格化)。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \chi(r)^* \chi(r) r^2 dr &= \int_0^\infty \left[2\sqrt{\lambda^3} \exp(-\lambda r) \right]^2 r^2 dr = 4\lambda^3 \int_0^\infty \exp(-2\lambda r) r^2 dr = 1 \\ &\because \int_0^\infty x^2 \exp(-\alpha x) dx = \frac{2}{\alpha^3} \end{aligned}$$

\hat{H} の期待値 (エネルギー期待値) を計算する。

$$\begin{aligned} E'(\lambda) &= \int_0^\infty \chi(r)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \chi(r) r^2 dr \\ &= 4\lambda^3 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \exp(-\lambda r) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \exp(-\lambda r) dr \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \exp(-\lambda r) r \exp(-\lambda r) dr \right] \\ &= 4\lambda^3 \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{-1}{4\lambda} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\lambda^2} \right] = \frac{\hbar^2}{2m_e} \lambda^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \lambda \end{aligned}$$

$E'(\lambda)$ を最小にする λ を求める。

$$\frac{dE'(\lambda)}{d\lambda} = \frac{\hbar^2}{m_e} \lambda - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \quad \therefore \lambda = \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad \text{②}$$

最適化された λ はボーア半径の逆数となる。このときエネルギーは次式となる。

$$E' = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right]^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

上式は量子化学 I で導いた水素原子の Schrödinger 方程式の厳密なエネルギーである。つまり、 λ が変化して②になったとき、試行関数①は厳密解に一致する。これは、たまたま①が厳密解を含んでいたからである。多くの場合、このような幸運なことは起こらない。例えば、試行関数として、ガウス

型関数を採用し、

$$\kappa(r) = 4 \left[\frac{\lambda^3}{2\pi} \right]^{1/4} \exp(-\lambda r^2) \quad (3)$$

(但し、規格化係数は $\int_0^\infty \exp(-\lambda r^2) \exp(-\lambda r^2) r^2 dr = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda^3}}$ より得た)

のように決めると、 $\exp(-\lambda r^2)$ は、 λ をどのように変化させても、 $\exp(-\lambda r)$ にはならない。この際、変分法は、もはや厳密解を与えず、近似解のみを与える方法となる。では③の λ に変分法を適用しよう。

$$\begin{aligned} E'(\lambda) &= \int_0^\infty \kappa(r)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \kappa(r) r^2 dr \\ &= 16 \left[\frac{\lambda^3}{2\pi} \right]^{1/2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \exp(-\lambda r^2) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \exp(-\lambda r^2) dr \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \exp(-\lambda r^2) r \exp(-\lambda r^2) dr \right] \\ &= 16 \left[\frac{\lambda^3}{2\pi} \right]^{1/2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \exp(-\lambda r^2) \frac{d}{dr} \left[-2\lambda r^3 \exp(-\lambda r^2) \right] dr \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty r \exp(-2\lambda r^2) dr \right] \\ &= 16 \left[\frac{\lambda^3}{2\pi} \right]^{1/2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \exp(-\lambda r^2) \left[-6\lambda r^2 \exp(-\lambda r^2) + 4\lambda^2 r^4 \exp(-\lambda r^2) \right] dr \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty r \exp(-2\lambda r^2) dr \right] \\ &= 16 \left[\frac{\lambda^3}{2\pi} \right]^{1/2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^\infty \left[-6\lambda r^2 \exp(-2\lambda r^2) + 4\lambda^2 r^4 \exp(-2\lambda r^2) \right] dr \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty r \exp(-2\lambda r^2) dr \right] \\ &= 16 \left[\frac{\lambda^3}{2\pi} \right]^{1/2} \left[\frac{3\hbar^2 \sqrt{2\pi}}{32m_e \sqrt{\lambda}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\lambda} \right] = 16 \left[\frac{1}{2\pi} \right]^{1/2} \left[\frac{3\hbar^2 \sqrt{2\pi}}{32m_e} \lambda - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4} \sqrt{\lambda} \right] \end{aligned}$$

但し、

$$\int_0^\infty r^4 \exp(-2\lambda r^2) dr = \frac{3}{64} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda^5}}.$$

ここで、極小の条件を課す。

$$\frac{dE'(\lambda)}{d\lambda} = 0 \rightarrow \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{3\hbar^2 \sqrt{2\pi}}{32m_e} \lambda - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4} \sqrt{\lambda} \right] = 0$$

$$\rightarrow \frac{3\hbar^2\sqrt{2\pi}}{32m_e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{8\sqrt{\lambda}} = 0 \rightarrow \sqrt{\lambda} = \frac{4}{3\sqrt{2\pi}} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2} \quad \textcircled{4}$$

④の結果にはボーア半径の逆数

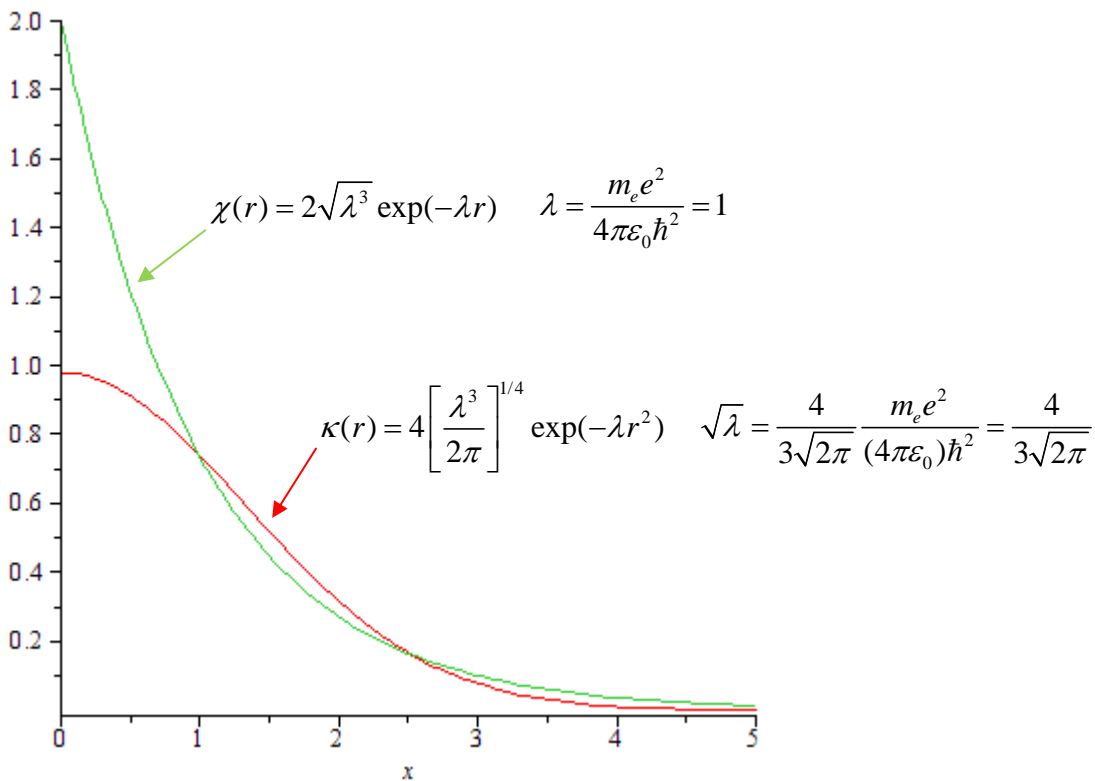
$$\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2} m_e$$

が含まれている。

さて、ここで、スレータ型関数とガウス型関数を試行関数としたときの違いを図示する。数値計算を簡単にするため、

$$\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2} m_e = 1$$

と置く。



①のスレータ型関数は厳密解になる。③の λ を最適化したガウス型関数は、 $r=0$ の近傍を除いては、厳密解をほど良く近似している。

例題 1

近似関数は厳密解よりも常に高いエネルギーを与える、という例を示そう。

長さ L の1次元空間を粒子(質量 m)が自由に運動する「1次元箱型ポテンシャル」の問題を考える。

$$\hat{H}\phi_n(x) = e\phi_n(x)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (0 \leq x \leq L)$$

この問題は既に解いており、波動関数とエネルギーは次式である。

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x, \quad e_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (a)$$

$n=1,2,3,\dots$ は状態の違いを表す量子数である。 $n=1$ だけを、つまり、 $\phi_1(x)$ だけを考える。

$$\phi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad e_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

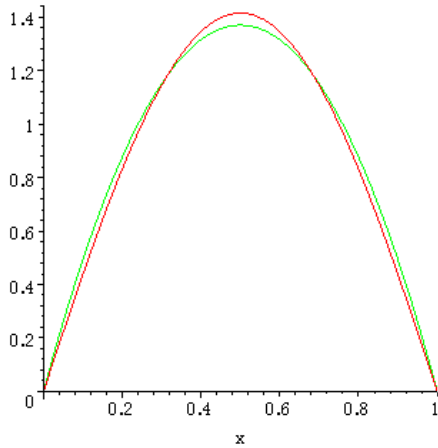
$\phi_1(x)$ の近似関数 $\varphi_1(x)$ を作ってみる。

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{30}{L^5}} x(L-x)$$

$\varphi_1(0) = \varphi_1(L) = 0$ であるので箱型ポテンシャルの境界条件を満たしている。係数は規格化のために付けてある。即ち、

$$\int_0^L \varphi_1^*(x) \varphi_1(x) dx = \frac{30}{L^5} \int_0^L x^2 (x-L)^2 dx = \frac{30}{L^5} \int_0^L (x^4 - 2Lx^3 + L^2 x^2) dx = \frac{30}{L^5} \frac{L^5}{30} = 1$$

となる。 $L=1$ として $\phi_1(x)$ と $\varphi_1(x)$ のグラフを見比べる。



この2次関数と \sin 関数は良く似ており、なかなか良く出来た近似関数である。

さて、この近似関数 $\varphi_1(x)$ でエネルギー期待値を計算してみよう。

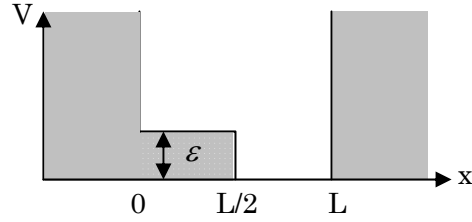
$$\begin{aligned} E &= \int_0^L \varphi_1^*(x) \hat{H} \varphi_1(x) dx = \frac{30}{L^5} \int_0^L x(x-L) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} [x(x-L)] \right] dx = \frac{-\hbar^2}{2m} 2 \frac{30}{L^5} \int_0^L x(x-L) dx \\ &= \frac{-\hbar^2}{m} \frac{30}{L^5} \int_0^L (x^2 - Lx) dx = \frac{-\hbar^2}{m} \frac{30}{L^5} \left[\frac{x^3}{3} - \frac{Lx^2}{2} \right]_0^L = \frac{10\hbar^2}{2mL^2} > \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = e_1 \end{aligned}$$

上式の赤色文字は厳密解である。 $\pi^2 \approx 9.87$ を考慮すると、近似関数 $\varphi_1(x)$ の方が厳密解よりも高いエネルギーを与えることが解る。これは変分原理の示す通りである。

例題 2

長さ L の 1 次元空間を粒子(質量 m) が自由に運動する「1 次元箱型ポテンシャル」の問題を考える。設定は例題 1 と同じであるが、ポテンシャルの関数形を次式のように変形する。

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ \varepsilon & (0 \leq x \leq \frac{L}{2}) \\ 0 & (\frac{L}{2} \leq x \leq L) \\ \infty & (x > L) \end{cases}$$



この設定は「摂動法」の例題としても使用したので、最後に結果が比較できるであろう。この変形ポテンシャル $V(x)$ でのシュレーディンガー方程式の解を E_n と ψ_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) とする。

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots$$

最低エネルギーの解 E_1, ψ_1 を変分法で近似的に求めてみよう。

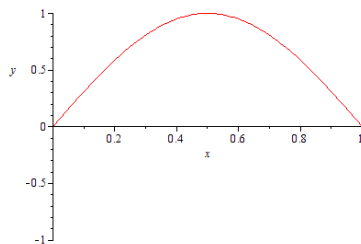
<解法>

試行関数は様々に考えられるが、ここでは例題 1 で定義した $\phi_1(x)$ と $\phi_2(x)$ を考えよう。

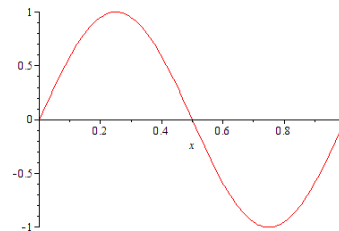
$$\psi_1(x) = \frac{c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}$$

c_1, c_2 を変分的に決めればよいのである。上式の実分母は規格化のために付いている。

$\phi_1(x)$ と $\phi_2(x)$ はそれぞれ以下の通りである ($L=1$)。



$\phi_1(x)$



$\phi_2(x)$

エネルギー期待値を計算する。

$$\begin{aligned} E(c_1, c_2) &= \int_0^L \psi_1(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_1(x) dx \\ &= \int_0^L \psi_1(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \psi_1(x) dx + \int_0^{L/2} \psi_1(x) \varepsilon \psi_1(x) dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^L [c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)] \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] [c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)] dx \\
&\quad + \frac{1}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} [c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)] \varepsilon [c_1 \phi_1(x) + c_2 \phi_2(x)] dx \\
&= \frac{c_1 c_1}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^L \phi_1(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \phi_1(x) dx + \frac{c_1 c_2}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^L \phi_1(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \phi_2(x) dx \\
&\quad + \frac{c_2 c_1}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^L \phi_2(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \phi_1(x) dx + \frac{c_2 c_2}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^L \phi_2(x) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \phi_2(x) dx \\
&\quad + \frac{c_1 c_1 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} \phi_1(x) \phi_1(x) dx + \frac{c_1 c_2 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} \phi_1(x) \phi_2(x) dx \\
&\quad + \frac{c_2 c_1 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} \phi_2(x) \phi_1(x) dx + \frac{c_2 c_2 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} \phi_2(x) \phi_2(x) dx \\
&= \frac{c_1 c_1}{c_1^2 + c_2^2} e_1 + \frac{c_2 c_2}{c_1^2 + c_2^2} e_2 + \frac{c_1 c_1 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \frac{1}{2} + \frac{2c_1 c_2 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} \phi_1(x) \phi_2(x) dx + \frac{c_2 c_2 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \frac{1}{2} \\
&= \frac{c_1 c_1}{c_1^2 + c_2^2} \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{c_2 c_2}{c_1^2 + c_2^2} \left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{2c_1 c_2 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \int_0^{L/2} \phi_1(x) \phi_2(x) dx \\
&= \frac{c_1 c_1}{c_1^2 + c_2^2} \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{c_2 c_2}{c_1^2 + c_2^2} \left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{2c_1 c_2 \varepsilon}{c_1^2 + c_2^2} \cdot \frac{4}{3\pi} \quad (\text{赤色の積分計算は後述する})
\end{aligned}$$

上式中で置き換えた e_1 、 e_2 は例題 1 で定義されている記号である。上式の分母を払う。

$$(c_1^2 + c_2^2)E = c_1 c_1 \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + c_2 c_2 \left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + 2c_1 c_2 \frac{4\varepsilon}{3\pi}$$

両辺を c_1 、 c_2 で偏微分する。

$$2c_1 E + (c_1^2 + c_2^2) \frac{\partial E}{\partial c_1} = 2c_1 \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + 2c_2 \frac{4\varepsilon}{3\pi}$$

$$2c_2 E + (c_1^2 + c_2^2) \frac{\partial E}{\partial c_2} = 2c_2 \left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + 2c_1 \frac{4\varepsilon}{3\pi}$$

極小の条件は、

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

であるので、偏微分した式は、

$$2c_1 E = 2c_1 \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + 2c_2 \frac{4\varepsilon}{3\pi}$$

$$2c_2 E = 2c_2 \left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + 2c_1 \frac{4\varepsilon}{3\pi}$$

となる。整理すると、

$$c_1 \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} - E \right) + c_2 \frac{4\varepsilon}{3\pi} = 0$$

$$c_1 \frac{4\varepsilon}{3\pi} + c_2 \left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} - E \right) = 0$$

となる。行列の形に整理すると次式となる。

$$\begin{bmatrix} e_1 + \frac{\varepsilon}{2} - E & \frac{4\varepsilon}{3\pi} \\ \frac{4\varepsilon}{3\pi} & e_2 + \frac{\varepsilon}{2} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

この連立方程式は係数部分が全てゼロである（斉次の連立方程式）。この連立方程式が解をもつためには、行列式がゼロでなければならない。従って、

$$\left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2} - E\right)\left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2} - E\right) - \left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2 = 0$$

$$\therefore E^2 - (e_1 + e_2 + \varepsilon)E + \left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)\left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2}\right) - \left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2 = 0$$

となる。解の公式から。

$$\begin{aligned} E &= \frac{(e_1 + e_2 + \varepsilon) \pm \sqrt{(e_1 + e_2 + \varepsilon)^2 - 4\left[\left(e_1 + \frac{\varepsilon}{2}\right)\left(e_2 + \frac{\varepsilon}{2}\right) - \left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2\right]}}{2} \\ &= \frac{(e_1 + e_2 + \varepsilon) \pm \sqrt{(e_2 - e_1)^2 + 4\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}}{2} \\ &= \frac{(e_1 + e_2 + \varepsilon) \pm (e_2 - e_1) \sqrt{1 + \frac{4\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}{(e_2 - e_1)^2}}}{2} \end{aligned}$$

これでエネルギーは求まった。この形では摂動法と比較できないので、

$$\frac{4\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}{(e_2 - e_1)^2}$$

を小さな値であると仮定する。

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} \quad (|x| \ll 1)$$

を使うと、

$$E = \frac{(e_1 + e_2 + \varepsilon) \pm (e_2 - e_1) \pm \frac{2\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}{(e_2 - e_1)}}{2}。$$

複合±は同順であり、エネルギーの低くなる方を選ぶと、

$$E = \frac{(2e_1 + \varepsilon) - \frac{2\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}{(e_2 - e_1)}}{2} = e_1 + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}{(e_2 - e_1)} = e_1 + \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\left(\frac{4\varepsilon}{3\pi}\right)^2}{(e_1 - e_2)}$$

この結果は摂動法の結果と比べることができるであろう。

(赤色の積分)

$$\begin{aligned} \int_0^{L/2} \phi_1(x)\phi_2(x)dx &= \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi x}{L} dx \\ &= \frac{2}{L} \left[\frac{1}{2} \int_0^{L/2} \cos \frac{\pi x}{L} dx - \frac{1}{2} \int_0^{L/2} \cos \frac{3\pi x}{L} dx \right] \\ &= \frac{2}{L} \frac{1}{2} \left[\frac{L}{\pi} \sin \frac{\pi x}{L} - \frac{L}{3\pi} \sin \frac{3\pi x}{L} \right]_0^{L/2} = \frac{2}{L} \frac{1}{2} \frac{L}{\pi} \frac{4}{3} = \frac{4}{3\pi} \end{aligned}$$