（補１）変分原理

<u>変分原理</u>

$\hat{H}$ の最低固有値を E_0、それに対応する固有関数を ψ_0 とする。

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

規格化された一価連続な関数 φ を考える。

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

φ の $\hat{H}$ 期待値は E_0 より必ず上方にある。

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx \geq E_0$$

但し、等号は $\psi_0 = \varphi$ の場合に成立する。

この変分原理が教える所は、どのような「規格化された一価連続な関数 φ」を考えても、そのエネルギー期待値は「真の解のエネルギー E_0」よりも高い、ということである。即ち、エネルギー期待値が低い関数を探し出せば、その関数は「真の解 ψ_0」に近いことになる。

１電子系では変分原理と電子のシュレーディンガー方程式を解くことは等価である。2 電子系以上では波動関数側に要求される制約(先週に示した波動関数の反対称性)を課した下で等価である。

変分原理自体は近似解法ではないが、変分原理は以下の変分法と呼ぶ近似解法を成立させる。

<u>変分法</u>（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一価関数 φ (これを試行関数と呼ぶ)を用意して $\varphi(\mathbf{x};\lambda)$ とする。λ を調節して、

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

を最小にする。このとき $\lambda = \lambda_{\min}$ とする $\varphi(\mathbf{x};\lambda_{\min})$ と $E(\lambda_{\min})$ が、与えられた $\varphi(\mathbf{x};\lambda)$ のとりうる関数空間の範囲で、$\hat{H}$ に対する最善の近似固有関数、及び、近似エネルギーとなる。

これによって我々はシュレーディンガー方程式を微分方程式として直接に解くことなしに、設定した関数空間の範囲内で最も真の解(厳密解)に近い解(近似解)を求めることができる。

変分原理の証明（→のみ）：

φ を $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ ($n = 0,1,2,3,\cdots$)の解が与える関数系{ ψ_n }で展開する(固有関数展開)。

$$\varphi = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \psi_k$$

{ ψ_n }の規格直交性 $\int \psi_n^* \psi_m dx = \delta_{nm}$ を考慮して、φ が規格化されている式を書くと次式となる。

$$\int \varphi^* \varphi dx = \int \left[\sum_{k=0}^{\infty} (c_k \psi_k)^* \right] \left[\sum_{l=0}^{\infty} c_l \psi_l \right] dx = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_k^* c_l \delta_{kl} = \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 = 1$$

φのエネルギー期待値を計算すると次式の不等号が成立する。

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi dx = \int \left[\sum_{k=0}^{\infty} (c_k \psi_k)^* \right] \hat{H} \left[\sum_{l=0}^{\infty} c_l \psi_l \right] dx = \int \left[\sum_{k=0}^{\infty} (c_k \psi_k)^* \right] \left[\sum_{l=0}^{\infty} c_l \hat{H} \psi_l \right] dx$$

$$= \int \left[\sum_{k=0}^{\infty} (c_k \psi_k)^* \right] \left[\sum_{l=0}^{\infty} c_l E_l \psi_l \right] dx = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_k^* c_l E_l \int \psi_k^* \psi_l dx$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} c_k^* c_l E_l \delta_{kl} = \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 E_k \geq \sum_{k=0}^{\infty} |c_k|^2 E_0 = E_0$$

不等号部分は$E_0 < E_1 < E_2 < \cdots$を考慮した。等号は$c_0 = 1$、$c_k = 0 \ (k \neq 0)$のとき：つまり$\varphi = \psi_0$のときである。

この「逆←」も証明できる。従って、『シュレーディンガー方程式を解く』ことと『最低のエネルギー期待値を与える関数を見つける』ことは等価である。但し、基底状態(最低エネルギー解)でない場合には工夫が必要になる。

（補２）摂動法

無摂動系の方程式が、<u>励起状態を含めて</u>、厳密に解けていること。

$$\hat{H}_0\Phi_n = \varepsilon_n\Phi_n \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (1)$$

摂動系の方程式が無摂動系と摂動項に分けられること。即ち、

$$\hat{H}\Psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{W})\Psi_n = E_n\Psi_n$$

このとき、Rayleigh-Schrödinger 摂動の表現では、

１次摂動法

$$\Psi_n \approx \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} = \Phi_n + \sum_{k\neq n}\frac{W_{kn}}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}\Phi_k、\qquad E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \varepsilon_n + W_{nn}$$

２次摂動法

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \varepsilon_n + W_{nn} + \sum_{k\neq n}\frac{|W_{kn}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}。$$

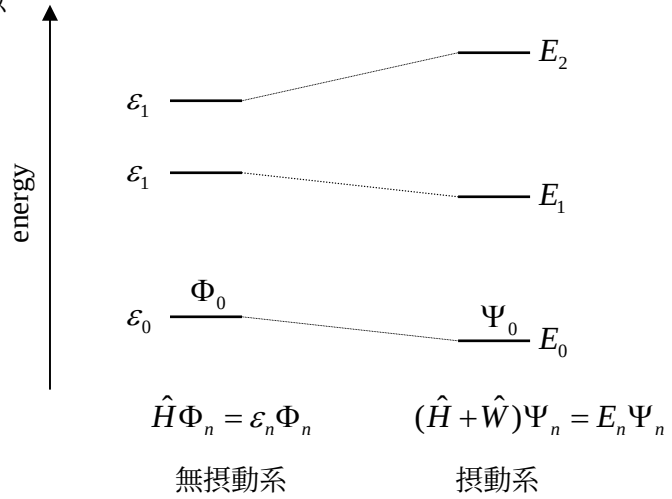
W_{km} は次式で定義される積分。

$$W_{km} \equiv \int \Phi_k^* \hat{W}\Phi_m dv$$

解きたいエネルギー演算子 $\hat{H}$ が、厳密に解ける部分 $\hat{H}_0$ と、$\hat{H}_0$ からの僅かなズレ(摂動部分) $\hat{W}$ に分けることができるときに摂動法は有効である。$\hat{H}_0$ の固有関数と固有エネルギーを使って、$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$ の近似固有関数と近似固有値を求める。言い換えれば、解けている関数やエネルギー値を部品として使い、解けていない部分を近似する方法である。

無摂動系と摂動系を比較したエネルギー準位図を示す。

摂動 $\hat{W}$ はある程度は小さくないと摂動論は成立しない。どれほど小さければよいのか。その目安のひとつは、摂動系と無摂動系に右図のような１対１の対応が付けられるかどうか、である。このような対応がつかないほどに摂動が大きい場合には、摂動論はしばしば破綻する。



図．無摂動系と摂動系のエネルギー準位の概念図

Rayleigh-Schrödinger(RS)摂動の導出
無摂動系の方程式が、励起状態を含めて、厳密に解けている。

$$\hat{H}_0\Phi_n = \varepsilon_n\Phi_n \quad (n=1,2,3,\ldots) \qquad \text{（補２－１）}$$

摂動系の方程式が無摂動系と摂動項に分けられるものとする。

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \qquad \text{（補２－２）}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W} \qquad \text{（補２－３）}$$

ここでλは摂動の大きさを示すパラメーターである。摂動の次数を表現するために形式的に導入する。摂動項の次数がλの１乗であると設定する。最後には$\lambda=1$として消してしまう。
ではk番目の波動関数を考えてみる。最も粗い近似としてΨ_kはΦ_kに対応するものとする($\Psi_k \approx \Phi_k$)。これが成立しないと摂動法は使えない。エネルギーと波動関数はλの冪乗に展開できるものとする。

$$E_k = \varepsilon_k + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots \qquad \text{（補２－４）}$$

$$\Psi_k = \Phi_k + \lambda\Psi_k^{(1)} + \lambda^2\Psi_k^{(2)} + \cdots \qquad \text{（補２－５）}$$

上付添字である(1)(2)は摂動の次数を示す。３式～５式を２式に代入する。

$$\begin{aligned}&(\hat{H}_0 + \lambda W)(\Phi_k + \lambda\Psi_k^{(1)} + \lambda^2\Psi_k^{(2)} + \cdots)\\ &\quad = (\varepsilon_k + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots)(\Phi_k + \lambda\Psi_k^{(1)} + \lambda^2\Psi_k^{(2)} + \cdots)\end{aligned} \qquad \text{（補２－６）}$$

上式(６式)が任意のλで成立するためには、λの次数ごとに両辺が等しくなければならない。

λの０次

$$\hat{H}_0\Phi_k = \varepsilon_k\Phi_k \qquad \text{（補２－７）}$$

λの１次

$$\hat{W}\Phi_k + \hat{H}_0\Psi_k^{(1)} = \varepsilon_k\Psi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\Phi_k \qquad \text{（補２－８）}$$

λの２次

$$\hat{W}\Psi_k^{(1)} + \hat{H}_0\Psi_k^{(2)} = \varepsilon_k\Psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\Phi_k \qquad \text{（補２－９）}$$

７式は元から成立している式である。８式の両辺にΦ_k^*を掛けて積分すると次式を得る。

$$\int\Phi_k^*\hat{W}\Phi_k dx + \int\Phi_k^*\hat{H}_0\Psi_k^{(1)}dx = \varepsilon_k\int\Phi_k^*\Psi_k^{(1)}dx + E_k^{(1)}\int\Phi_k^*\Phi_k dx \qquad \text{（補２－１０）}$$

ここで、$\Psi_k^{(1)}$は$\hat{H}_0$の固有関数系$\{\Phi_k\}$で展開できるはずである。即ち、

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{m=1}^{\infty} a_m\Phi_m \qquad \text{（補２－１１）}$$

これを１０式に代入する。

$$\int \Phi_k^* \hat{W} \Phi_k dx + \int \Phi_k^* \hat{H}_0 \left[\sum_{m=1}^{\infty} a_m \Phi_m \right] dx = \varepsilon_k \int \Phi_k^* \left[\sum_{m=1}^{\infty} a_m \Phi_m \right] dx + E_k^{(1)} \int \Phi_k^* \Phi_k dx$$

$\hat{H}_0 \Phi_k = \varepsilon_k \Phi_k$ であることを使うと、

$$\int \Phi_k^* \hat{W} \Phi_k dx + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \varepsilon_m \int \Phi_k^* \Phi_m dx = \varepsilon_k \sum_{m=1}^{\infty} a_m \int \Phi_k^* \Phi_m dx + E_k^{(1)} \int \Phi_k^* \Phi_k dx$$

$\{\Phi_k\}$の規格直交性

$$\int \Phi_k^* \Phi_m dx = \delta_{km} \qquad \text{（補２－１２）}$$

を考慮すると、

$$\int \Phi_k^* \hat{W} \Phi_k dx + a_k \varepsilon_k = a_k \varepsilon_k + E_k^{(1)} \quad \rightarrow \quad E_k^{(1)} = \int \Phi_k^* \hat{W} \Phi_k dx \equiv W_{kk} \qquad \text{（補２－１３）}$$

８式に１１式を代入し、Φ_j^* $(j \neq k)$ を掛けて積分すると、

$$\int \Phi_j^* \hat{W} \Phi_k dx + \int \Phi_j^* \hat{H}_0 \left[\sum_{m=1}^{\infty} a_m \Phi_m \right] dx = \varepsilon_k \int \Phi_j^* \left[\sum_{m=1}^{\infty} a_m \Phi_m \right] dx + E_k^{(1)} \int \Phi_j^* \Phi_k dx$$

$\hat{H}_0 \Phi_k = \varepsilon_k \Phi_k$ 及び１２式を考慮して、

$$\int \Phi_j^* \hat{W} \Phi_k dx + a_j \varepsilon_j = a_j \varepsilon_k \quad \rightarrow \quad a_j = \frac{\int \Phi_j^* \hat{W} \Phi_k dx}{\varepsilon_k - \varepsilon_j} = \frac{W_{jk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_j} \quad (j \neq k)$$

未だ a_k が未定である。a_k は波動関数が λ の１次の範囲で規格化されていることを使って求める。

$$\int (\Phi_k + \lambda \Psi_k^{(1)})^* (\Phi_k + \lambda \Psi_k^{(1)}) dx = \int \Phi_k^* \Phi_k dx + \lambda a_k + \lambda^2 \sum_{m=1}^{\infty} a_m^2 = 1 + \lambda a_k + \lambda^2 \sum_{m=1}^{\infty} a_m^2$$

上式が λ の１次の範囲で(λ^2 項は無視する) １であるためには $a_k = 0$ である。

これで、１次の摂動エネルギーと１次の摂動波動関数が導かれた。再掲すると次式となる。

$$E_k \approx \varepsilon_k + E_k^{(1)} = \varepsilon_k + W_{kk}$$

$$\Psi_k \approx \Phi_k + \Psi_k^{(1)} = \Phi_k + \sum_{m \neq k}^{\infty} \frac{W_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m}$$

結果を示すときに $\lambda = 1$ にしたことに注意。高次の摂動エネルギーと波動関数は、低次の結果を使って逐次近似の形で求めることができる。２次の摂動エネルギーを求める事はよい練習問題になるのでここでは省略する。

（補３）２電子間クーロン反発積分の計算：

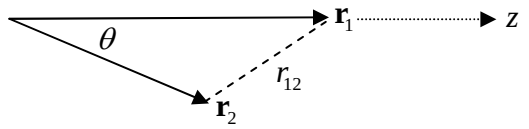
これは He 原子へ変分法を適用した場合のエネルギー項の一部、及び、He 原子に摂動法を適用した場合の１次摂動項、として現れる。本講義では、結果を使うことが出来さえすればよく、以下の積分式が導出できる必要はない。導出が無いとすっきりしない人のための「補」である。

$$V=\int\int\phi_{100}(r_1)^*\phi_{100}(r_2)^*\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2\right|}\phi_{100}(r_1)\phi_{100}(r_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2=\frac{5Z}{8}\frac{m_ee^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

但し、$\phi_{100}(r)$ は水素類似原子の 1s 波動関数である。

$$\phi_{100}(r)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{Z}{r_B}\right]^{3/2}e^{-Zr/r_B}$$

ここで、$\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ を図示する。



余弦定理から次式を得る。

$$r_{12}\equiv\left|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2\right|=(r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}$$

$d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ で積分する場合に、$\mathbf{r}_1$ を Z 軸とした極座標表示で $\mathbf{r}_2$ を表現しても差し支えない。

従って V は次式。

$$V=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\pi^2}\frac{Z^6}{r_B^6}\int_{r_1=0}^{\infty}e^{-2Zr_1/r_B}(4\pi r_1^2dr)\int_{r_2=0}^{\infty}e^{-2Zr_2/r_B}r_2^2\int_{\phi=0}^{2\pi}d\phi\int_{\theta=0}^{\pi}\frac{d\theta\sin\theta}{(r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}}$$

但し、$d\mathbf{r}=r^2\sin\theta drd\theta d\phi$ であり、θ,ϕ に依存しない積分ならば $d\mathbf{r}=4\pi r^2dr$ であることを使った。

$x=\cos\theta$ とすると $dx=\sin\theta d\theta$ となり、θ 部分の積分は次式となる。

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\frac{d\theta\sin\theta}{(r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}}=\int_{-1}^{1}\frac{dx}{(r_1^2+r_2^2-2r_1r_2x)^{1/2}}$$

$$=\frac{\sqrt{(r_1+r_2)^2}-\sqrt{(r_1-r_2)^2}}{r_1r_2}=\begin{cases}\dfrac{2}{r_1}\cdots & r_1>r_2\\ \dfrac{2}{r_2}\cdots & r_1<r_2\end{cases}$$

この結果を使って以下の式を得る。

$$V=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{r_B^6}\int_{r_1=0}^{\infty}dr_1e^{-2Zr_1/r_B}r_1^2\left[\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1}dr_2e^{-2Zr_2/r_B}r_2^2+\int_{r_1}^{\infty}dr_2e^{-2Zr_2/r_B}r_2\right]$$

$$=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4Z^3}{r_B^3}\int_{r_1=0}^{\infty}dr_1e^{-2Zr_1/r_B}r_1^2\left[\frac{1}{r_1}-e^{-2Zr_1/r_B}\left(\frac{Z}{r_B}+\frac{1}{r_1}\right)\right]=\frac{5}{8}Z\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r_B}=\frac{5}{8}Z\frac{m_ee^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

上式の変形に使った積分公式を示しておく。

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = \frac{2}{a^3}、\qquad \int_0^\infty x e^{-ax} dx = \frac{2}{a^2} \qquad (a > 0)$$