

変分法とその量子力学への応用¹

1 変分法

物理学や工学の多くの分野において、ある関数を積分した量の極値を求めることにより、種々の法則が求められる。これらは変分法を用いている。例：力学（解析力学）における作用積分とラグランジュ方程式・ハミルトン方程式。電磁気学におけるポテンシャル積分とポアソン方程式。同時に、変分法は柔軟で実用的な近似法でもある。

変分法の原理は2000年以前は大抵の量子力学の教科書 [1, 2, 3] で取り上げられていたが、インターネット上の完成度の高いテキスト [4] などに記述はあるが、最近の教科書に変分法を記述してあるものは意外に少ない [6]。にもかかわらず、ほとんどの場合は、その原理だけ述べられ、実際にはどうやって解いてゆくかは書かれていない。変分法の実際的なアプローチのテキストはあまりない。

1.1 未知の関数とその積分が極値を与えるように求める

区間 $[A, B]$ においてある曲線を表わす未知の関数 $f(x)$ を考える。その曲線の長さ L は微小区間 ds の $A(x = a)$ から $B(x = b)$ までの集合なので次のような線積分になる。

$$\begin{aligned} \text{曲線の長さ } L &= \int_{A \rightarrow B} ds \\ &= \int_a^b \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx \\ &\equiv \text{汎関数 } I[f(x)]. \end{aligned} \tag{1.1}$$

ここで、微小区間の長さ ds が次のように表されることを用いた。

$$\begin{aligned} ds &= \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} \\ &= dx \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}. \end{aligned} \tag{1.2}$$

これはある関数 $f(x)$ を与え、 x についての積分を行うと、ある1つの値 $L = I[f(x)]$ が決まると考えることができる。また、この場合の長さ L は与えられる $f(x)$ によって異なる。つまり、これまでのあるひとつの値 $x = a$ を与えると、関数の値 $f(a)$ が決定されることに対応して、 $I[f(x)]$ を関数²の関数という意味で汎関数³と呼ばれる。

¹filename=variation20200811B.tex

²function

³functional

次に、 A と B を結ぶ最短の曲線を求めることを考えてみる。つまり、最小 Even の $L = I[f(x)]$ を求めることを考える。

ここで、ある関数 $f(x)$ の最小値を与える点を求める方法を復習する。一般に最小値を与える点を直接決めるのは困難なので、まず、極値を与える点を探す。関数の極値を探すときは、 x を少しだけ変化させて、関数値の変化を検討する。つまり

$$\begin{aligned} df(x) &= f(x + dx) - f(x) \\ &\simeq \frac{df(x)}{dx} dx \end{aligned} \tag{1.3}$$

であるので

$$\begin{aligned} \frac{df(x)}{dx} &\equiv f'(x) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{1.4}$$

を満たす点を求める。

同様の議論を汎関数について行う。つまり、最小値 $L = I[f(x)]_{\min}$ を直接求めるのは困難なので、関数 $f(x)$ を $\delta f(x)$ だけ仮想的に変化させたときの汎関数の仮想的な変化を考える

$$\delta I[f(x)] = I[f(x) + \delta f(x)] - I[f(x)] \tag{1.5}$$

$dg(x)$ を微分⁴と呼ぶことに対応して、この $\delta I[f(x)]$ を変分⁵と呼ぶ。

また、 $dg(x) = 0$ となる点を関数 $g(x)$ の極値と呼ぶことに対応して、 $\delta I[f(x)] = 0$ を与える関数を汎関数 $I[f(x)]$ の停留値を与える関数という。微分と変分の対応は次の通りである。

$$\begin{aligned} \text{関数 } g(x) &\iff \text{汎関数 } I[f(x)] \\ \text{独立変数 } x &\iff \text{独立関数 } f(x) \\ \text{微分 } dg(x) &\iff \text{変分 } \delta I[f(x)] \end{aligned}$$

1.2 条件付き変分法—ラグランジュの未定乗数法—

変数 x, y の関数 $f(x, y)$ の極値問題とは任意の微小な仮想的な変化（変分） $\delta x, \delta y$ に対する停留問題である。

$$\delta f \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \delta y \tag{1.6}$$

$$= 0. \tag{1.7}$$

⁴differential

⁵variation

二つの変分 $\delta x, \delta y$ が独立な場合には、上の式は

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (1.8)$$

という2つの条件式と等価である。

次に、2変数の間に関数 $g(x, y)$ で表されるような拘束条件がある場合を考える。

$$g(x, y) = 0. \quad (1.9)$$

例えば、半径5の円周上に限られるという拘束条件の場合、

$$g(x, y) = x^2 + y^2 - 25 \quad (1.10)$$

となる。

この場合、この拘束条件の両辺の変分を考えると

$$\begin{aligned} \delta g &= \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) \delta x + \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right) \delta y \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.11)$$

を満たす、すなわち、二つの変分 $\delta x, \delta y$ は独立ではなくなり、変分 δy は

$$\delta y = - \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)} \delta x \quad (1.12)$$

のように、変分 δx により決まる。この式を式 (1.6) に代入すると、次のように、

$$\begin{aligned} 0 &= \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) - \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)} \right] \delta x \\ \rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) - \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \frac{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)} &= 0 \\ \rightarrow \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)} &= \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)} \end{aligned} \quad (1.13)$$

のように、偏微分係数の比が x, y に依存しない定数となる。その値を λ とおくと、すなわち

$$\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)} = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)}{\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)} \equiv \lambda \quad (1.14)$$

が得られる。これより、二つの条件

$$0 = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) \right], 0 = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right) \right] \quad (1.15)$$

が得られる。この式 (1.15) を、拘束条件のない場合の極値条件 (1.8) と比較すると、次のように修正された関数

$$F(x, y) \equiv f(x, y) - \lambda g(x, y) \quad (1.16)$$

を用いれば、あたかも二つの変分 $\delta x, \delta y$ が独立であるかのように取り扱うことができる。すなわち、

$$\frac{\partial F(x, y)}{\partial x} = 0, \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} = 0 \quad (1.17)$$

が成立する。この方法をラグランジュ未定乗数法⁶という。

以上の議論は3つ以上の変数がある場合にも直ちに拡張できる。変数 x_1, x_2, \dots, x_n の関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の極値問題を m 個の拘束条件 $\{g_i(x_1, x_2, \dots, x_n); i = 1, 2, \dots, m; (m < n)\}$ の下で考える場合、 m 個のラグランジュ未定乗数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ ($m < n$) を用いて修正された関数

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv f(x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.18)$$

に対する停留値を求めればよい。

2 量子力学における変分法 (1)

ハミルトニアン \hat{H} の期待値の変分はシュレディンガー方程式と等価であることが以下のようにして分かる。

まず、変分関数 $\phi(x)$ (波動関数) が規格化条件を満たしつつ、 \hat{H} の期待値が停留値を取ることを考える。

$$\int \phi^*(x) \phi(x) dx = 1 \quad (2.1)$$

$$\delta \left(\int \phi^*(x) \hat{H} \phi(x) dx \right) = 0 \quad (2.2)$$

となる。このような条件付き変分問題はラグランジュの未定乗数法により、次の関数 (演算子の期待値) の変分と等価である。

$$\delta \left(\int \phi^*(x) \hat{H} \phi(x) dx - E \int \phi^*(x) \phi(x) dx \right) = 0 \quad (2.3)$$

⁶method of Lagrange multiplier

ただし

$$\begin{aligned}
 E &\equiv \frac{\int \phi^*(x) \hat{H} \phi(x) dx}{\int \phi^*(x) \phi(x) dx} \\
 &\equiv \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \\
 \rightarrow E \langle \phi | \phi \rangle &= \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

である。ここで ϕ についての変分を考えると

$$\begin{aligned}
 \delta(E \langle \phi | \phi \rangle) &= \delta(\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle) \\
 \rightarrow E \langle \delta \phi | \phi \rangle + E \langle \phi | \delta \phi \rangle &= \langle \delta \phi | \hat{H} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} | \delta \phi \rangle \\
 \rightarrow \langle \delta \phi | (\hat{H} - E) | \phi \rangle + \langle \phi | (\hat{H} - E) | \delta \phi \rangle &= 0
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

となる。量子力学において、波動関数 ϕ は一般に複素量であるので、ブラ・ベクトル $\langle \delta \phi |$ とケット・ベクトル $|\delta \phi \rangle$ は独立であると考えてよい(つまり、 ϕ^* と ϕ を別の独立関数であるとする)。

$$\langle \delta \phi | (\hat{H} - E) | \phi \rangle = 0, \quad \langle \phi | (\hat{H} - E) | \delta \phi \rangle = 0 \tag{2.6}$$

$\langle \delta \phi |$ と $|\delta \phi \rangle$ はともに任意であり、 \hat{H} はエルミート演算子なので

$$\begin{aligned}
 (\hat{H} - E) | \phi \rangle &= 0 \\
 \rightarrow \hat{H} | \phi \rangle &= E | \phi \rangle
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

となり、シュレディンガー方程式が導かれる。

3 量子力学における変分法 (2)

3.1 基底状態に対する変分法

ハミルトニアン \hat{H} の真の基底状態におけるエネルギー固有値 E_0 、それに対応する波動関数を $\psi_0(x)$ とする。ここで、基底状態の波動関数に対する試行関数を $\varphi_0(x)$ として規格化条件

$$\int \varphi_0^*(x) \varphi_0(x) dx = 1 \tag{3.1}$$

を満足しているとする、その近似的なエネルギー固有値は関数 $\varphi_0(x)$ の汎関数として

$$\begin{aligned}
 I[\varphi_0] &\equiv \int \varphi_0^*(x) \hat{H} \varphi_0(x) dx \\
 &\geq E_0
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

となる。ただし、上式で等号が成立するのは、 $\varphi_0(x) = \psi_0(x)$ の場合に限る。

(証明)

\hat{H} の真の固有値と波動関数の組を $\{E_i, \psi_i(x), (i = 0, 1, 2, \dots)\}$ として、試行関数 $\varphi_0(x)$ を展開係数を $\{c, i = 1, 2, \dots\}$ として $\{\psi_i(x)\}$ で展開すると

$$\begin{aligned}\varphi_0(x) &= c_0\psi_0(x) + c_1\psi_1(x) + \dots \\ &\equiv \sum_i c_i\psi_i(x)\end{aligned}\quad (3.3)$$

となる。ただし、試行関数と波動関数の規格直交性より

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (3.4)$$

となる。ここで、シュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_i(x) = E_i\psi_i(x) \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.5)$$

である。また、 $\{\psi_i(x)\}$ の規格直交性

$$\int \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = \delta_{ij} \quad (3.6)$$

を用いて

$$\begin{aligned}I[\varphi_0] &= \int \varphi_0^*(x)\hat{H}\varphi_0(x)dx \\ &= \int \left(\sum_i c_i^*\psi_i^*(x) \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j\psi_j(x) \right) dx \\ &= \sum_{ij} c_i^*c_jE_j \left(\int \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx \right) \\ &= \sum_{ij} c_i^*c_jE_j\delta_{ij} \\ &= \sum_i |c_i|^2 E_i\end{aligned}\quad (3.7)$$

となる。ここで、 $E_1, E_2, \dots \geq E_0$ であるから

$$\begin{aligned}I[\varphi_0] &= \sum_i |c_i|^2 E_i \\ &\geq \sum_i |c_i|^2 E_0 = E_0, \\ \rightarrow I[\varphi_0] &\geq E_0\end{aligned}\quad (3.8)$$

となる。以上より、試行関数 $\varphi_0(x)$ が E_0 が対応する真の固有関数 $\psi_0(x)$ と一致するとき限り積分

$$I[\varphi_0] = \int \varphi_0^* \hat{H} \varphi_0 dx$$

が最小値 E_0 を与える。

また、試行関数 $\varphi_0(x)$ が規格化されていない場合、式 (3.2) は

$$\begin{aligned} I[\varphi_0] &= \frac{\int \varphi_0^* \hat{H} \varphi_0 dx}{\int \varphi_0^* \varphi_0 dx} \\ &\geq E_0. \end{aligned} \quad (3.9)$$

と表される。

3.2 励起状態に対する変分法

簡単のために、基底状態の近似的波動関数 $\phi_0(x)$ は既知であるとして、それに直交するように、第一励起状態に対する試行関数 $\varphi_1(x)$ を設定する。このとき、 $\varphi_1(x)$ は $\phi_0(x)$ 以外の固有関数 $\psi_k(x)$, ($k \geq 1$) を用いて展開できるはずである。

$$\varphi_1(x) = \sum_{k \geq 1} c_k \psi_k(x). \quad (3.10)$$

この状態についてのエネルギー期待値は

$$\begin{aligned} \frac{\langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle}{\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle} &= \frac{\sum_{k \geq 1} E_k |c_k|^2}{\sum_{k \geq 1} |c_k|^2} \\ &\geq \frac{E_1 \sum_{k \geq 1} |c_k|^2}{\sum_{k \geq 1} |c_k|^2} = E_1. \end{aligned} \quad (3.11)$$

基底状態に対して行ったように、適当に設定されたパラメタについてエネルギー期待値の変分を行う。

直交する関数の作り方の1つはグラム-シュミットの直交化法が知られている。

3.3 線形変分法またはレイリー・リッツの変分法

変分法を用いる場合、試行関数の形の選び方で結果の良否が分かれる。その選択の1つとして、線形独立(または一次独立)な関数の組を用意し、それらの線形結合によって得られる線形関数空間の中で最良の関数を求めることがよく行われる。この方法を線形変分法またはレイリー・リッツの変分法⁷という。

⁷Rayleigh-Ritz Variation Method

パラメタを含む適当な線形独立な関数系 $\{\phi_i(x); i = 1, 2, \dots, n\}$ の線形結合の形で、試行関数 $\Phi(x)$ を用意する。

$$\begin{aligned}\Phi(x) &= c_1\phi_1(x) + c_2\phi_2(x) + \dots + c_n\phi_n(x) \\ &= \sum_{i=1}^n c_i\phi_i(x).\end{aligned}\tag{3.12}$$

関数系 $\{\phi_i(x); i = 1, 2, \dots, n\}$ は必ずしも直交していなくてもよい。

パラメタを含む適当な線形独立な関数系 $\{\phi_i(x)\}$ と一般には複素数である展開係数の組 $\{c_i\}$ の両方を同時に変分で求めることは困難なので、 $\{\phi_i(x)\}$ はあらかじめ定められたものを用いて、 $\{c_i\}$ だけを変分により求めることを目標にする。ハミルトニアン \hat{H} の試行関数 $\Phi(x)$ における期待値 ε は

$$\begin{aligned}\varepsilon &\equiv \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* S_{ij} c_j}.\end{aligned}\tag{3.13}$$

ここで、ハミルトニアン行列 H_{ij} とノルム行列 S_{ij} は

$$H_{ij} \equiv \int \phi_i^*(x) \hat{H} \phi_j(x) dx,\tag{3.14}$$

$$S_{ij} \equiv \int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx\tag{3.15}$$

と定義される。もちろん、関数系 $\{\phi_i(x); i = 1, 2, \dots, n\}$ が直交系の場合には $S_{ij} = \delta_{ij}$ である。

求めたいエネルギー期待値 ε は展開係数 $\{c_i; i = 1, 2, \dots, n\}$ の関数であり、 $\partial\varepsilon/\partial c_i = 0, \partial\varepsilon/\partial c_i^* = 0$ を計算したいが、そのままでは複雑になるので、式(3.13)を

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* H_{ij} c_j = \varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* S_{ij} c_j\tag{3.16}$$

と書き直す。式(3.16)の両辺を c_i^* で偏微分して、 $\partial\varepsilon/\partial c_i^* = 0$ であることを用いると

$$\sum_{j=1}^n H_{ij} c_j = \varepsilon \sum_{j=1}^n S_{ij} c_j, \quad (i = 1, 2, \dots, n)\tag{3.17}$$

を得る。式(3.17)は、図1に示されているように、一般固有値問題の方程式である。標準的な固有値問題と異なり、一般固有値問題の場合には、まずノルム行列

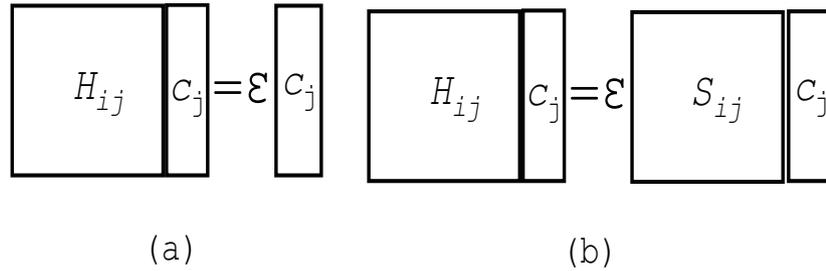


図 1: (a) 直交関数系における固有値問題, (b) 非直交関数系における一般固有値問題.

(S_{ij}) の対角化を行い, 次に, その影響をハミルトニアン行列 (H_{ij}) に加味した修正ハミルトニアン行列とも言うべき行列を対角化する.

式(3.17)は n 次の代数方程式であり, 重根の場合も含め, その解 $\{\varepsilon_i, (i = 0, 2, \dots, n-1)\}$ は対応する真の値 $\{E_i, (i = 0, 2, \dots, n-1)\}$ との間に

$$E_0 \leq \varepsilon_0, E_1 \leq \varepsilon_1, \dots, E_{n-1} \leq \varepsilon_{n-1} \quad (3.18)$$

という関係が成り立つ [5, 6].

式(3.17)の解法の手順については附録 A を参照のこと.

4 変分法の適用手順

量子力学の対象とする問題には少数の場合を除いて, 解析的に厳密な解は見つからない. ここでは, 変分法を用いてハミルトニアン \hat{H} の最低固有値とその固有関数を近似的に求める. まず, 量子力学の問題に対する変分法の適用方法について具体的なイメージを把握するために, 変分法を適用する際の大まかな手順を示す.

変分法を適用する際の大まかな手順:

1. まず, あるパラメタ α を含む試行的な波動関数 (変分関数) $\phi_\alpha(x)$ を 適切に 選ぶ. 試行関数 $\phi_\alpha(x)$ の選び方[1]
 - (a) 無限遠方でゼロになるなど, 考察している系に対する波動関数が満たすべき境界条件を満たしていること,
 - (b) 物理的な考察または類推により, 真の波動関数 $\psi(x)$ になるべく近いこと,
 - (c) ハミルトニアン の期待値を求める計算, 特に関連する行列要素が解析的に得られるくらいに単純な形であることが望ましい.

2. その $\phi_\alpha(x)$ を用いてエネルギー期待値

$$E_\alpha \equiv \frac{\int \phi_\alpha^*(x) \hat{H} \phi_\alpha(x) dx}{\int \phi_\alpha^*(x) \phi_\alpha(x) dx} \quad (4.1)$$

を計算する. 試行的な波動関数 (変分関数) $\phi_\alpha(x)$ がすでに規格化されている場合

$$E_\alpha \equiv \int \phi_\alpha^*(x) \hat{H} \phi_\alpha(x) dx \quad (4.2)$$

を計算する.

3. パラメタ α について求められた E_α の変分を行い, 停留値となる α を決める. つまり

$$\frac{dE_\alpha}{d\alpha} = 0 \quad (4.3)$$

を計算する.

4. 停留問題で得られた α の値を E_α に代入することで, 真のエネルギー期待値 E の近似値を求めることができる. また, そのときの $\phi_\alpha(x)$ は真の波動関数 $\psi(x)$ の近似的な波動関数になる.

5 参考 : 変分法の現代的適用例

変分法は広範囲の物理の問題に対して一般的な処方箋となっている. 特に多変量関数の最小化問題は数理学の分野では非常に一般的な問題であり, さまざまな技法が開発されている. 変分法の特徴は式が等式でなく不等式であるということである. 不等式はほとんどの場合, 数値計算の手法でしか評価できない.

しかしながら, 現実の多くの計算は結局のところそのような数値的技巧を凝らさない限り解けない. 数値的技巧の多くは, 先に述べたようにきれいな等式ではなく不等式である.

5.1 密度汎関数理論

第一原理電子状態計算の大部分は密度汎関数理論 [8, 9] に基づく. この理論では, 波動関数の変分ではなく, 存在確率密度の変分を考える.

5.2 ガウス型基底関数系を用いた変分計算

ガウス型基底関数を用いた変分計算は、高精度の近似解法であるといえる。水素原子の量子力学的計算は特殊関数を用いる複雑なものであるが、ガウス型基底関数系を用いた変分計算では基底状態だけではなく、数個の励起状態エネルギーも高精度で計算できる [10].

原子、原子核が関与するミュオン分子イオンに適用され高精度の結果を残している [11]. 最近では、原子核の構造計算にも成功裏に使用されている [12]. 格子ゲージ理論分野からも等比級数型ガウス基底関数系の手法は注目されたこと [13] も付記しておく.

附録

A 一般固有値問題の解法

一般固有値問題の解法の手順について以下説明する。以下、添え字のラベルなど表現の煩雑さを避けるために、ハミルトニアン行列を \hat{H} , ノルム行列を \hat{S} , 固有値を $\xi_i, (i = 1, 2, \dots, n)$, 対応する固有ベクトル (列ベクトル) を $\mathbf{c}_i = (c_{1i}, c_{2i}, \dots, c_{ni})^T, (i = 1, 2, \dots, n)$ と記す。すると、一般固有値問題の方程式は次のように簡略化して表現できる。

$$\hat{H}\mathbf{c}_i = \xi_i \hat{S}\mathbf{c}_i, \quad (\text{A.1})$$

$$(\hat{H})_{ij} \equiv H_{ij}, \quad (\text{A.2})$$

$$(\hat{S})_{ij} \equiv S_{ij}, \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{A.4})$$

ここでは簡単のため、行列 \hat{H}, \hat{S} は実対称行列であるとする。

1. ステップ1(ノルム行列 \hat{S} の対角化)

\hat{S} の i 番目の固有値を λ_i , それに属する固有ベクトルを \mathbf{y}_i とおくと

$$\hat{S}\mathbf{y}_i = \lambda_i \mathbf{y}_i, \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{y}_i = \begin{pmatrix} y_{1i} \\ y_{2i} \\ \vdots \\ y_{ni} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \dots, m (\leq n). \quad (\text{A.6})$$

$m \leq n$ である理由は、固有値 λ_i がゼロや負値を除くためである。

これらの m 個の固有ベクトルを用いて, ユニタリ行列 \hat{U} を導入する.

$$\hat{U} \equiv (\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_m), \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{U}\hat{U}^{-1} = \hat{U}^{-1}\hat{U} = \hat{I}, \quad (\text{A.8})$$

$$U_{ij} = y_{ij}, (\hat{U}^{-1})_{ij} = U_{ji} = y_{ji}. \quad (\text{A.9})$$

ここで

$$\hat{U}^{-1}\hat{S}\hat{U} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_m & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

$$\equiv \hat{Z}\hat{Z}, \quad (\text{A.11})$$

$$\hat{Z} \equiv \begin{pmatrix} \sqrt{\lambda_1} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda_2} & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \sqrt{\lambda_m} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

2. ステップ2(修正されるハミルトニアンに対角化)

式 (A.1), (A.8), (A.11) より

$$\begin{aligned} \hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U}\hat{U}^{-1}\mathbf{c}_i &= \xi_i\hat{U}^{-1}\hat{S}\hat{U}\hat{U}^{-1}\mathbf{c}_i \\ &= \xi_i\hat{Z}\hat{Z}\hat{U}^{-1}\mathbf{c}_i \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

が得られる. ここで

$$\hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U} \equiv \hat{H}', \quad (\text{A.14})$$

$$\hat{U}^{-1}\mathbf{c}_i \equiv \mathbf{x}'_i \quad (\text{A.15})$$

とおくと, 式 (A.13) は

$$\begin{aligned} \hat{H}'\mathbf{x}'_i &= \xi_i\hat{Z}\hat{Z}\mathbf{x}'_i \\ \rightarrow \hat{Z}^{-1}\hat{H}'\hat{Z}^{-1}\hat{Z}\mathbf{x}'_i &= \xi_i\hat{Z}\mathbf{x}'_i \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

がなる. ここで, さらに

$$\hat{Z}^{-1}\hat{H}'\hat{Z}^{-1} \equiv \hat{H}'', \quad (\text{A.17})$$

$$\hat{Z}\mathbf{x}'_i \equiv \mathbf{x}_i \quad (\text{A.18})$$

とおくと、式 (A.16) は、次のように、標準的な固有値問題の方程式

$$\hat{H}'' \mathbf{x}_i = \xi_i \mathbf{x}_i \quad (\text{A.19})$$

となる。

以下では数値計算のために必要な数学的表現を求める。まず、式 (A.14) で定義された行列 \hat{H}' 行列要素 H'_{ij} は

$$\begin{aligned} H'_{ij} &= (\hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{U})_{ij}, (i, j = 1, 2, \dots, n) \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n (\hat{U}^{-1})_{ik} H_{k\ell} U_{\ell j} \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n y_{ki} \cdot H_{k\ell} \cdot y_{\ell j} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

と表される。次に、式 (A.17) で定義された行列 \hat{H}'' の行列要素 H''_{ij} は

$$\begin{aligned} H''_{ij} &= (\hat{Z}^{-1} \hat{H}' \hat{Z}^{-1})_{ij}, (i, j = 1, 2, \dots, m(\leq n)) \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n (\hat{Z}^{-1})_{ik} H'_{k\ell} (\hat{Z}^{-1})_{\ell j} \\ &= \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n \frac{\delta_{ik}}{\sqrt{\lambda_i}} \cdot H'_{k\ell} \cdot \frac{\delta_{\ell j}}{\sqrt{\lambda_j}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\lambda_i \lambda_j}} H'_{ij}, \\ \rightarrow H''_{ij} &= \frac{1}{\sqrt{\lambda_i \lambda_j}} \sum_{k=1}^n \sum_{\ell=1}^n y_{ki} \cdot H_{k\ell} \cdot y_{\ell j}, (i, j = 1, 2, \dots, m(\leq n)) \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

と表される。このように、行列 \hat{H}'' を対角化すれば、標準的な固有値問題と同じになる。

3. ステップ 3 (固有ベクトル)。

最後に、固有ベクトルの成分の数学的表現を求める。式 (A.15) と式 (A.18) における固有ベクトルから構成される行列をそれぞれ \hat{C} , \hat{X}' , \hat{X} (大文字) とおく、すなわち

$$\hat{C} \equiv (\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_n), \quad (\text{A.22})$$

$$\hat{X}' \equiv (\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_n), \quad (\text{A.23})$$

$$\hat{X} \equiv (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n). \quad (\text{A.24})$$

これらを用いると、式 (A.15) は

$$\hat{U}^{-1} \hat{C} = \hat{X}' \quad (\text{A.25})$$

と書ける．同様にして，式(??)より得られる

$$\begin{aligned}\hat{Z}\hat{X}' &= \hat{X} \\ \rightarrow \hat{X}' &= \hat{Z}^{-1}\hat{X}\end{aligned}\tag{A.26}$$

を式(A.25)に代入すると

$$\begin{aligned}\hat{U}^{-1}\hat{C} &= \hat{Z}^{-1}\hat{X} \\ \rightarrow \hat{C} &= \hat{U}\hat{Z}^{-1}\hat{X}\end{aligned}\tag{A.27}$$

が得られる．この行列要素を考えると

$$\begin{aligned}C_{ij} &= (\hat{U}\hat{Z}^{-1}\hat{X})_{ij} \\ &= \sum_{k=1}^m \sum_{\ell=1}^m U_{ik}(\hat{Z}^{-1})_{k\ell} X_{\ell j} \\ &= \sum_{k=1}^m \sum_{\ell=1}^m U_{ik} \frac{\delta_{k\ell}}{\sqrt{\lambda_k}} x_{\ell j} \\ \rightarrow C_{ij} &= \sum_{k=1}^m \frac{y_{ik} x_{kj}}{\sqrt{\lambda_k}}\end{aligned}\tag{A.28}$$

が得られる．

一般固有値問題の解法についての最近の研究動向については [7]などを参照のこと．

B ガウス型基底関数系を用いた線形変分法に必要な行列要素

通常，ガウス関数は $e^{-\alpha x^2}$ (1次元の場合) という関数形で与えられるが，後の計算上の複雑さを避けるために，長さの次元をもつ拡がりパラメタ b を導入して， i 番目の試行関数として

$$\phi_i(x) = \left(\frac{1}{\pi b_i^2}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{x^2}{2b_i^2}\right); (1 \text{次元の場合}),\tag{B.1}$$

$$\phi_{\ell m, i}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\Gamma(\ell + \frac{3}{2}) b_i^3}} \left(\frac{r}{b_i}\right)^\ell \exp\left(-\frac{r^2}{2b_i^2}\right) Y_{\ell m}(\theta, \varphi); (3 \text{次元の場合})\tag{B.2}$$

と与えられる [3]．ここで， $\Gamma(x)$ は x を変数とするガンマ関数， $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ は球関数 (球面調和関数) である．3次元の場合で，特に， $\ell = 0 = m$ の時

$$\phi_{0,0,i}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi b_i^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{2b_i^2}\right); (3 \text{次元の場合})\tag{B.3}$$

となり、1次元の場合の試行関数と一致する。

また、1次元の試行関数 (B.1) は1次元の調和振動子系の基底状態の波動関数と同じである。3次元の等方調和振動子系の波動関数は

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+\ell+\frac{3}{2})}} b^{-3/2} x^\ell \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \cdot L_n^{\ell+1/2}(x^2) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (\text{B.4})$$

$$b \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (\text{B.5})$$

$$x \equiv \frac{r}{b} \quad (\text{B.6})$$

と与えられる。ここで、 $L_n^{\ell+1/2}(x^2)$ は随伴ラゲール多項式⁸である。式 (B.4) において、 $n=0$ とおくと、

$$\psi_{0\ell m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2\Gamma(1)}{\Gamma(\ell+\frac{3}{2})}} b^{-3/2} x^\ell \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \cdot L_0^{\ell+1/2}(x^2) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (\text{B.7})$$

$$= \phi_{\ell m, i}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.8})$$

となる。ここで、 $L_0^{\ell+1/2}(x^2) = 1$ を用いた。

以下のように、試行関数としてガウス型基底関数系を選ぶと、線形変分法の計算に必要となる行列要素は解析的に表せる [3] .

1. 1次元の場合：

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \beta_{ij}, \quad \left(\beta_{ij} \equiv \frac{2b_i b_j}{b_i^2 + b_j^2} \right), \quad (\text{B.9})$$

$$\langle \phi_i | \frac{d^2}{dx^2} | \phi_j \rangle = -\frac{\beta_{ij}^{1/2}}{b_i^2 + b_j^2}, \quad (\text{B.10})$$

$$\langle \phi_i | e^{-\alpha x^2} | \phi_j \rangle = \left(\alpha b_i b_j + \frac{1}{\beta_{ij}} \right)^{-1/2}, \quad (\text{B.11})$$

2. 3次元の場合：

$$\langle \phi_{\ell m, i} | \phi_{\ell m, j} \rangle = \beta_{ij}^{\ell+3/2}, \quad (\text{B.12})$$

$$\langle \phi_{\ell m, i} | \Delta | \phi_{\ell m, j} \rangle = -\frac{2\ell+3}{b_i^2 + b_j^2} \beta_{ij}^{\ell+3/2}, \quad (\text{B.13})$$

$$\langle \phi_{\ell m, i} | \frac{1}{r} | \phi_{\ell m, j} \rangle = \frac{\beta_{ij}^{\ell+1}}{\sqrt{b_i b_j}} \frac{\Gamma(\ell+1)}{\Gamma(\ell+\frac{3}{2})}. \quad (\text{B.14})$$

⁸associated Laguerre polynomial

これらの行列要素の計算には以下の積分公式 [14] を用いる.

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2n} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}}, \quad (\alpha > 0), \quad (\text{B.15})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}, \quad (\alpha > 0). \quad (\text{B.16})$$

ここで, Δ はラプラス演算子 (ラプラシアン) で, 直交直線座標 x, y, z により $\Delta \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ と定義される.

C 拡がりパラメタが等比級数的に変化するガウス型基底関数系を用いた線形変分法

拡がりパラメタの値を等比級数 $b_i = b_1 r_0^{i-1}$, (r_0 は等比) にとると

$$\beta_{ii+1} = \frac{2r_0}{1+r_0^2} \quad (\text{C.1})$$

のように, 隣合う重なり積分 $\langle \phi_i | \phi_{i+1} \rangle$ が i に依らない. 高い精度で波動関数を求めたいときは, この重なり積分 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ の値が 0.9 以上など大きな値であるほど, 計算結果の収束がよい [3]. b の値が b_1 から $b_{max} \equiv b_1 \times r_0^{i_{max}-1}$ に変化するにつれて, ガウス関数の最大値が徐々に小さくなるとともに, より遠距離まで伸びる傾向にあるので, 短距離から長距離までまんべんなく真の波動関数を模擬する可能性があることが分かる.

水素原子の電子のエネルギー固有値のガウス関数型試行関数系を用いた線形変分計算結果と厳密計算値の比較を図 2 に示す. 数値計算は以下のように定義される原子単位⁹または, ハートリー単位¹⁰を用いて行われている.

1. 質量は電子の質量 m_e を 1 (単位) とする.
2. 電気量は電気素量 e を 1 (単位) とする.
3. 距離はボーア半径 a_0 を 1 (単位) とする.
4. エネルギーは水素原子の電子の基底状態 (1s 状態) のエネルギー E_{1s} の絶対値の 2 倍を 1 (単位) とする.

すると, 厳密計算による電子の量子化されたエネルギーは $\xi_n = -0.5/n^2$, ($n = 1, 2, \dots$) と表される. 図 2 に示されているように, 線形変分法において準備される試行関数の個数が増えるとともに, 高い精度で, しかも基底状態のみならず励起状態のエネルギーが計算されていることが分かる.

⁹Atomic unit

¹⁰Hartree unit

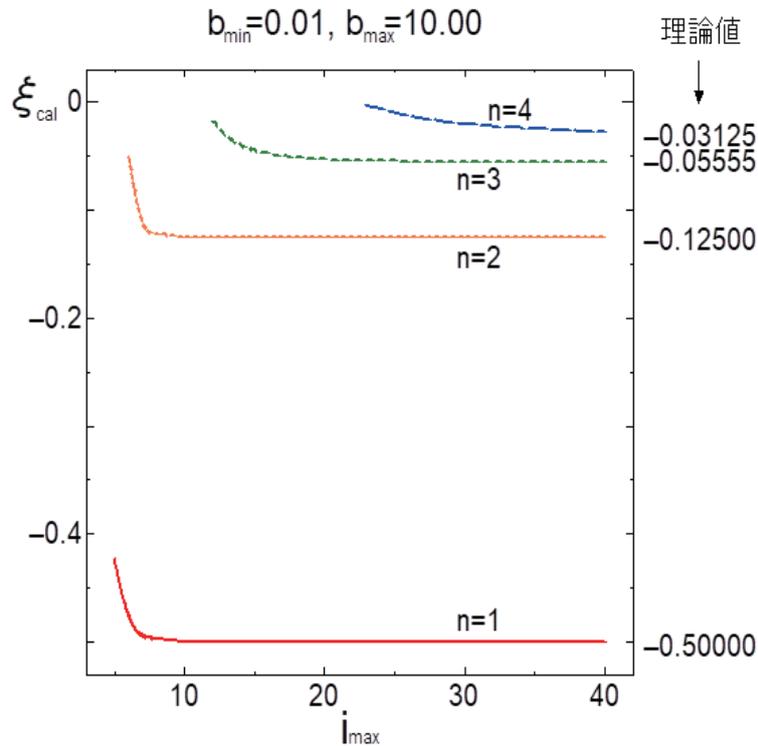


図 2: 水素原子の電子のエネルギー固有値のガウス関数型試行関数系を用いた線形変分計算結果と厳密計算値の比較. 出典 [10]

参考文献

- [1] 小谷正雄, 梅沢博臣「大学演習 量子力学」裳華房, 1967 年.
- [2] 後藤憲一他「詳解 理論応用量子力学演習」共立出版, 1992 年.
- [3] 岡部成玄「量子論-運動と方法」近代科学社, 1992 年. 特に, 5 章の中の変分法.
- [4] 倉澤治樹「量子力学」. http://kurasawa.c.ooco.jp/qm_a.pdf
- [5] 藤永 茂「分子軌道法」岩波書店, 1980 年. 特に, 第 2 章 変分法.
- [6] 国広悌二「量子力学」東京図書, 2018 年.
- [7] 宮田考史「一般化固有値問題の数値解法に関して」2012 年 5 月 27 日, <http://www.damp.tottori-u.ac.jp/~hoshi/info/2012-05-SimAlgo-Miyata.pdf>
- [8] 白井光雲,「実践的な変分法のアプローチ」-不等式の美学,(岡山理科大学大学院講義「数理科学」), 2006 年. http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/~koun/Lecs/var_main.pdf

- [9] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989). (日本語訳, 狩野, 関訳「原子・分子の密度汎関数法」シュプリンガー・フェアラーク東京)
- [10] 中尾大輔, 「ガウス型基底関数系を用いた水素原子の変分計算」九州工業大学工学部電気工学科・卒業論文, 2002年2月.
- [11] M. Kamimura, Phys. Rev. A38, (1988), 621.
- [12] H. Kameyama, M. Kamimura and Y. Fukushima, Phys. Rev. C40, (1989), 974
- [13] K. G. Wilson, Ab initio quantum chemistry : A source of ideas for lattice gauge theorists, International Symposium, Lattice '89, Capri, Italy, 1989
- [14] 森口繁一他「岩波 数学公式集 I」岩波書店, 1992年. p.232.