

10. 非調和振動子（摂動論と変分法）

ソフトウェアの最後についている AnOsc.exe は，非調和振動子の問題を数値計算により正確に解くプログラムであり，摂動論と変分法を理解する上で役に立つ。そこで，この文書では，AnOsc.exe に関連した演習問題と，摂動論，変分法の説明を補足した。

§ 10.1 摂動論（縮退のない場合）

量子力学でも，力学でも電磁気学でも，演習問題で始めのうちに出てくるのは，きちんと解ける問題だけである。しかし，あるところまで来ると，近似しなければ解けないような問題にも出会う。

1次元のポテンシャル問題の場合，シュレディンガー方程式を厳密に解けるのは，調和振動子，井戸型ポテンシャル，あるいはそれに毛の生えた程度の問題である。多くの実際的な問題は厳密には解けない。したがって，量子力学を実際に応用するためには，近似解法も理解しておく必要がある。本節と次節では，時間を含まないシュレディンガー方程式の近似解法として，摂動論と変分法を取り上げる。

摂動論は，考えている系に何か小さなパラメータが含まれているとき，その小さなパラメータについて展開した形でエネルギー固有値と固有関数を求める方法を与えてくれる。

ハミルトニアン \hat{H}_0 について，その固有値 E_k と固有関数 u_k が知られているものとしよう。このとき，もちろん

$$\hat{H}_0 u_k = E_k u_k \quad (10.1)$$

が成り立つ。固有関数 $u_k(x)$ は規格化されているとする：

$$\langle k | k' \rangle = \int u_k(x)^* u_{k'}(x) dx = \delta_{kk'} \quad (10.2)$$

ここで， \hat{H}_0 は無摂動ハミルトニアンと呼ばれる。

このハミルトニアン \hat{H}_0 に，小さなパラメータ λ を含む付加項 $\lambda \hat{H}'$ が加わって，全体のハミルトニアンが

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (10.3)$$

となった場合を考えよう。ハミルトニアン¹の付加項 $\lambda \hat{H}'$ を摂動 という。
 知りたいのは、全ハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (10.4)$$

の固有値 E と固有関数 ψ である。いまは、パラメータ λ が小さいから、 E も ψ も λ の冪級数の形に表して、低次の項で打ち切れば、良い近似になるに違いない。これが、摂動論の基本的な考え方である。

この節では、注目している n 番目のエネルギー準位 E_n に縮退がない（すなわち、エネルギー E_n をもつ固有状態が1個だけである）と仮定する。

E_n に縮退がない場合、摂動論の与える結果は、次のようになる。まず、エネルギー固有値を

$$E = E_n + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (10.5)$$

と書けば、1次摂動エネルギーは

$$\lambda E^{(1)} = n | \lambda \hat{H}' | n \quad (10.6)$$

2次摂動エネルギーは

$$\lambda^2 E^{(2)} = \sum'_k \frac{| k | \lambda \hat{H}' | n |^2}{E_n - E_k} \quad (10.7)$$

で与えられる。また、固有関数は、 λ の1次までの近似で

$$\psi = u_n + \sum'_k u_k \frac{k | \lambda \hat{H}' | n}{E_n - E_k} \quad (10.8)$$

となる。(10.7, 8)式の和の記号 \sum にプライム（'）がついているのは、

『 $k = n$ の項を除いて、すべての状態 k について加える』

という意味である。いまは E_n が縮退していないから、このように制限しておけば、分母が0になることはない。このことから分かるように、縮退していないことを要求されるのは、いま注目しているエネルギー E_n の状態 u_n だけである。それ以外のエネルギー E_k の状態は縮退していても差しつかえない。

このほか、(10.7, 8)式では、本書にこれまでも出てきた記号

$$k | \hat{H}' | n = (u_k, \hat{H}' u_n) = \int u_k(x)^* \hat{H}' u_n(x) dx \quad (10.9)$$

を使用している。摂動論の公式(10.6～8)の導出は、後の問題になっている。

[例題] (非調和振動子) 調和振動子のポテンシャルエネルギーに $A x^4$ という項が加わったときのエネルギーを 1 次摂動論により求めよ。

[解] 調和振動子のハミルトニアン

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$$

に摂動

$$\hat{H}' = A \hat{x}^4$$

が加えられたという場合である。この問題では, A が小さなパラメータである。無摂動ハミルトニアン \hat{H}_0 の固有関数は (8.11) 式の $u_n(x)$ であるから, これを (10.6) 式にを使って, 1 次摂動エネルギー

$$E^{(1)} = A \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x) \hat{x}^4 u_n(x) dx \quad (10.10)$$

を計算すればよい。この種の計算は, (8.28) 式を使うとエレガントに実行できる。

まず, (8.28) 式の両辺に αx を掛ける。その結果

$$(\alpha x)^2 u_n(x) = \sqrt{\frac{n}{2}} \alpha x u_{n-1}(x) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \alpha x u_{n+1}(x)$$

が得られる。この右辺には, (8.28) 式で $n-1$, $n+1$ とおいた形が現れているから,

$$\begin{aligned} (\alpha x)^2 u_n(x) &= \frac{1}{2} \frac{n}{n(n-1)} u_{n-2}(x) + \left(n + \frac{1}{2}\right) u_n(x) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{n+1}{(n+1)(n+2)} u_{n+2}(x) \end{aligned} \quad (10.11)$$

となる。(10.10) 式の積分は, 基本的には, (10.11) 式の 2 乗を積分したものにほかならない。この結果, 1 次摂動エネルギーが

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{A}{\alpha^4} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2} \frac{n}{n(n-1)} u_{n-2}(x) + \left(n + \frac{1}{2}\right) u_n(x) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{n+1}{(n+1)(n+2)} u_{n+2}(x) \right]^2 dx \end{aligned}$$

となるが, 右辺は $u_n(x)$ の正規直交性 (8.14) により容易に積分できて,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{A}{\alpha^4} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{n}{n(n-1)} \right)^2 + \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{n+1}{(n+1)(n+2)} \right)^2 \right] \\ &= A \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \frac{3}{2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (10.12)$$

となる。

〔問題 10.1〕 上の例題に得られた結果によれば，基底状態（ $n = 0$ の状態）の 1 次摂動エネルギーは

$$E^{(1)} = A \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \times \frac{3}{4} \quad (10.13)$$

である。この結果は，正確な値より大きいか，それとも小さいか。

（ヒント： 2 次摂動エネルギーの符号を考えよ。）

〔問題 10.2〕 質量 m ，角振動数 ω の調和振動子に非調和ポテンシャル項 Ax^4 が加えられたときのエネルギーは，1 次摂動論によると

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + A \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^2 \frac{3}{2} \left(n^2 + n + \frac{1}{2} \right) \quad (10.14)$$

である。非調和振動子の問題を数学的に厳密に解くことはできないが，数値計算によれば，エネルギー固有値と固有関数を求めることができる。プログラム AnOsc.exe を使ってこれを実際に求め，摂動論の結果と比較してみよう。

このプログラムでは， $m = \hbar = \omega = 1$ という単位を採用した。実行を開始すると， A の値をいくらにするかを訊いてくる。 A として適当な数値を入力すると，その値に対してポテンシャルエネルギーの曲線が描かれた後，エネルギー E をいくらにするかを訊いてくる。そして，入力された E に対して，シュレディンガー方程式を数値計算により解き，得られた波動関数が表示される。波動関数が無限遠点で 0 になるように E の値をいろいろ変えてみることにより，エネルギー固有値が求められる。

摂動論の結果と比較するためには， A が小さい必要がある。試みに， $A = 0.02$ としてみよ。 $n = 0, 1, 2$ の固有状態について，1 次摂動論の与える結果 (10.14) が厳密な数値とどの程度一致するかを調べよ。 $A = 0.1$ のときはどうか。

波動関数を奇関数に指定したければ，画面の『奇関数』ボタンを押せばよい。また，グラフの色を変更したければ，コンマで区切って色の番号（0～7）を指定できる。

エネルギー値を前回と少しだけ変えたい場合には，矢印キー（ ）を押すと便利である。

[問題 10.3] 電荷 e をもつ調和振動子に電場 F をかける。このとき、ポテンシャルエネルギーに

$$\hat{H}' = -eF\hat{x} \quad (10.15)$$

が加わる。この摂動によるエネルギーの変化を求めたい。

- (1) この問題での小さなパラメータは何か。
- (2) n 番目の準位のエネルギー変化を F^2 に比例する項まで求めよ。
- (3) 一般に、電場 F を加えたときの体系のエネルギー変化 E が

$$E = -\frac{1}{2} \alpha F^2$$

という形に表されるとき、 α を分極率という。分極率は、原子やイオンに固有の量である。この問題の分極率を求めよ。

- (4) 基底状態に対して 1 次摂動論が与える波動関数 (10.8) を求めよ。

[問題 10.4] 摂動論の公式(10.6~8)を以下の手順に従って導出せよ。

(1) 解くべきシュレディンガー方程式(10.4)の固有関数 ψ を u_k の1次結合により

$$\psi = \sum_k c_k u_k \quad (10.16)$$

と表す。 ψ をこのような形に書くことが許される理由を述べよ。

(2) (10.16)式を(10.4)式に代入し, 左から u_m を掛けて内積をとることにより

$$(E - E_m) c_m = \lambda \sum_k m | \hat{H}' | k c_k \quad (10.17)$$

を示せ。

(3) ここまでは厳密であって, 近似をしていない。ここで, λ が小さいことを利用して, エネルギー E を(10.5)式のように λ の冪級数に展開する。係数 c_k も同様に展開する。

$$c_k = \delta_{kn} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots \quad (10.18)$$

右辺の第1項が δ_{kn} となっているのは, $\lambda = 0$ のときに u_n となる状態に注目しているからである。

(10.5), (10.18)式を(10.17)式に代入し, 両辺の λ の1乗の項を等しいとおくことにより

$$E^{(1)} \delta_{mn} + (E_n - E_m) c_m^{(1)} = m | \hat{H}' | n \quad (10.19)$$

を示せ。

(4) (10.19)式を用いて, $E^{(1)}$ と $c_k^{(1)}$ を求めよ。

(5) (10.17)式の両辺の λ^2 の項を等しいとおくことにより, 2次摂動エネルギーの式(10.7)を導け。

近 似

近似を使って解く問題は、一般に難しく感じられる。演習問題を解いていて、簡単には解けそうに思えなくて、これはてっきり近似して解くのだろうと思って近似すると、「勝手に近似してはいけません」と注意されることがある。その逆に、どうしてよいのか手がつけられず困っていると、「そこは近似するのですよ」と先生は澄ました顔で言う。時によっては、「そこで近似しないのはセンスが悪い」とまで言われることもある。

こんなことが度重なると、どこで近似するのかしないのか明確な規則があるのだったら教えてくれと言いたくなる。ことほど左様に、近似というのは扱いにくい。規則があるかと言われれば、答えはもちろん「ない」。近似をするか否かの判断は、一にかかって、どういう状況を考えているかによる。ここが、物理と数学の大きな違いである。問題によっては、近似をすると全く意味がなくなってしまう。そういうときには絶対に近似をしてはいけない。問題の中に小さなパラメータがあって、近似をすることが許されるという場合もある。また、時によっては、大胆な近似をすることにより、物理的な意味を鮮明にしたということもある。

結局、近似をすべきか否か、するとすればどう近似するか、の判断は、問題の物理的状況をどの程度正しく把握できているかに大きく依存する。場数を踏むことによってこういう感じは掴めるようになるのだが、このことを逆に言うと、近似を含む問題が解けるようになれば物理がよく分かっていると言える。問題を解いていて何か近似する場合には、そこに「・・・と近似して解け」と書いてあるから近似するというのではなく、なぜそのように近似するのかを自分自身で考え、ノートに書き留めるのがよいだろう。

§ 10.2 変分法

本節で取り上げる変分法も、シュレディンガー方程式の近似解法のひとつである。摂動論の場合には小さなパラメータが必要であったが、変分法ではその必要がない。このため、変分法はシュレディンガー方程式の近似解法として非常によく使われる。量子力学を応用する分野は物理学の中にいろいろあるが、ある種の応用分野では、『量子力学を使う』と言っても、変分法がそのほとんどすべてになっていることがあるくらいである。

変分法という言葉は、本来は数学の一つの分野を指している。しかし、量子力学での変分法を理解するには、数学での変分法についてほとんど何も知らなくても（たとえば、オイラー方程式を知らなくても）困らない。量子力学の変分法は、それほど単純でありながら、応用上は極めて強力である。量子力学の原理的なことを学ぶときには変分法を省略することが多いが、量子力学を実際に使う立場に立つ人は、必ずこれを学んでおく必要がある。

変分法は、次に述べる変分原理を基礎としている。ハミルトニアン \hat{H} の固有値を大きさの順に並べて

$$E_0 \quad E_1 \quad E_2 \quad \dots \quad E_n \quad \dots \quad (10.20)$$

としよう。このとき、変分原理は次のことを主張する。

変分原理：「任意の規格化されていない波動関数 ψ に対して、不等式

$$\frac{\psi | \hat{H} | \psi}{\psi | \psi} \geq E_0 \quad (10.21)$$

が成り立つ」

変分原理の証明は容易であり、以下に例題としてある。

(10.21) 式の左辺は、状態 ψ におけるエネルギーの期待値に他ならない。この原理を使えば、次のようにして、基底状態のエネルギー E_0 の近似値を求めることができる。

何でもよいから、パラメータ（変分パラメタ）を含む適当な波動関数（試行関数） ψ を用意する。そして、エネルギーの期待値が最小となるようにパラメータを決める。このようにして E_0 の近似値を求めることを変分法という。

もちろん、どの程度 E_0 に近い結果が得られるかは、試行関数の選び方に依存する。粗っぽい計算でよいならば、簡単な試行関数で足りる。精度の高い結果を得たければ、変分パラメタを何個も含んだ手の込んだ試行関数を用意する必要がある。そこには、ある種の物理的洞察が必要になる。とにかく一番低い

エネルギーを得た人が勝ちを納めるという単純な競争である。

変分法の仕組みは、これで全てである。

[例題] 変分原理(10.21)を証明せよ。証明の方針としては、 \hat{H} の規格化された固有関数 u_n により波動関数 ψ を展開して

$$\psi = \sum_n c_n u_n \quad (10.22)$$

とおく。これを使って(10.21)式の左辺を計算すれば、証明できるに違いない。

[解] この証明では、内積の記号として、ブラケット記号ではなしに、§4.7の丸括弧による内積記号を使うことにする。その方が計算が分かりやすいからである。 u_n の正規直交性により

$$(u_m, u_n) = \delta_{mn} \quad (10.23)$$

が成り立つ。したがって、 ψ の自分自身との内積は

$$\begin{aligned} \psi|\psi &= (\psi, \psi) \\ &= \left(\sum_m c_m u_m, \sum_n c_n u_n \right) \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n (u_m, u_n) \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} \\ &= \sum_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (10.24)$$

となる。ハミルトニアン \hat{H} を中に挟んだ場合も、これとほとんど同様に

$$\begin{aligned} \psi|\hat{H}|\psi &= (\psi, \hat{H} \psi) \\ &= \left(\sum_m c_m u_m, \sum_n c_n E_n u_n \right) \\ &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n E_n (u_m, u_n) \\ &= \sum_n E_n |c_n|^2 \end{aligned} \quad (10.25)$$

となる。ここで不等式(10.20)を使うと、

$$\psi|\hat{H}|\psi \geq \sum_n E_0 |c_n|^2$$

となるから、右辺の E_0 を和の外に出して(10.24)を使うことにより、変分原理(10.21)が証明される。

§ 10.3 運動エネルギーの期待値の計算

変分法では，与えられた試行関数に対してエネルギーの期待値を計算する。
このとき，もちろん運動エネルギーの期待値

$$\begin{aligned} T &= \left(\psi, \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi \right) \\ &= - \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} dx \end{aligned} \quad (10.26)$$

も計算する必要がある。変分法により求める束縛状態の波動関数は $x \rightarrow \pm \infty$ で $\psi(x) \rightarrow 0$ になるから，(10.26) 式を 1 回部分積分して

$$\begin{aligned} T &= - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi(x)^* \frac{d\psi(x)}{dx} \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \end{aligned} \quad (10.27)$$

と書き換えることができる。多くの場合，運動エネルギーの期待値は，(10.26) 式によるよりも，(10.27) 式による方が，容易に計算できる。

(10.26) は 1 次元の場合の式であるが，3 次元の問題では，これと同様に

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \iiint |\text{grad } \psi|^2 dx dy dz \quad (10.28)$$

となる。これは，ベクトル解析の公式とガウスの定理を使って証明できる。
3 次元の場合も，(10.28) 式を使う方が，運動エネルギーの期待値を楽に計算できる。

§ 10.4 励起状態を求めるには

変分原理から明らかなように，変分法により求められるのは，基底状態のエネルギー E_0 と波動関数である。しかし，場合によっては励起状態のエネルギーと波動関数が必要なこともある。第 1 励起状態がほしい場合には，試行関数 ψ に対して

$$(u_0, \psi) = 0 \quad (10.29)$$

という制限を課すればよい。基底状態の正確な波動関数 u_0 はもちろん分からないから，(10.29) 式の u_0 としては，変分法により求めた近似的な波動関数を使う。

多くの問題では，ハミルトニアンの特異性が高いので，基底状態は偶関数であり，第 1 励起状態は奇関数である。このような場合には，試行関数を奇関数に選んでやれば，(10.29) 式が自動的に満たされる。

[例題] 調和振動子のハミルトニアン

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$$

に対して，試行関数を

$$(1) \quad \psi_1(x) = e^{-\frac{1}{2}a^2x^2}$$

$$(2) \quad \psi_2(x) = e^{-b|x|}$$

として，変分法により基底状態のエネルギー（の近似値）を求めよ。

[解] 試行関数を $\psi_1(x)$ とした場合には，規格化積分が

$$(\psi_1, \psi_1) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2x^2} dx = \frac{\pi}{a} \quad (10.30)$$

となる。また，(10.27) を用いて運動エネルギーの期待値を計算すると

$$\begin{aligned} \left(\psi_1, \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi_1 \right) &= \frac{\hbar^2}{2m} a^4 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-a^2x^2} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} a^4 \times \frac{\pi}{2a^3} \end{aligned} \quad (10.31)$$

となる。ポテンシャルエネルギーの期待値は

$$\begin{aligned} \left(\psi_1, \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \psi_1 \right) &= \frac{1}{2} m \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-a^2x^2} dx \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 \times \frac{\pi}{2a^3} \end{aligned} \quad (10.32)$$

となる。この結果，パラメータ a を含むエネルギーの期待値として

$$E_1(a) = \frac{(10.31) + (10.32)}{(10.30)} = \frac{\hbar^2 a^2}{4m} + \frac{m \omega^2}{4a^2} \quad (10.33)$$

が得られる。規格化積分(10.30)で割ることを忘れないように，注意が必要である。この $E_1(a)$ が最小という条件から

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \\ E &= \frac{1}{2} \hbar \omega \end{aligned}$$

が得られる。これは，基底状態の正確なエネルギー固有値に一致する。

次に，試行関数を $\psi_2(x)$ とすると

$$(\psi_2, \psi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2b|x|} dx = \frac{1}{b} \quad (10.34)$$

となる。また，

$$\begin{aligned} (\psi_2, \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi_2) &= \frac{\hbar^2}{2m} b^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2b|x|} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} b \end{aligned} \quad (10.35)$$

$$\begin{aligned} (\psi_2, \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 \psi_2) &= \frac{1}{2} m \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2b|x|} dx \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 \times \frac{1}{2b^3} \end{aligned} \quad (10.36)$$

となるから，パラメータ b を含むエネルギーの期待値は

$$E_2(b) = \frac{(10.35) + (10.36)}{(10.34)} = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} + \frac{m \omega^2}{4 b^2} \quad (10.37)$$

となり，この $E_2(b)$ が最小という条件から

$$\begin{aligned} b &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \\ E &= \frac{1}{2} \hbar \omega \quad 0.707 \hbar \omega \end{aligned}$$

が得られる。これは，基底状態の正確なエネルギー固有値 $\frac{1}{2} \hbar \omega$ より大きい。変分原理(10.21)から分かるように，一般に，変分法が与える基底状態のエネルギーは，正確な値よりも大きい(正の側にずれる)。

ここでは，例題として，正解が知られている調和振動子の問題を取り上げたが，実際の変分法の計算では，もちろん，正確な解が分かっていない。2つの試行関数による結果を比較して， $\psi_1(x)$ の方が低いエネルギーを与えるので，こちらの方が正確な解に近いということが，分かるだけである。

[問題 10.5] デルタ関数型引力ポテンシャル

$$V(x) = -U_0 \delta(x)$$

による束縛状態のエネルギーを変分法により求めよ。

試行関数として，上の例題と同じ2つの関数を用いよ。

[問題 10.6] ここまでに取り上げた問題は，どちらも正確な解が分かっている。しかし，正確な解が求められているのなら，わざわざ変分法を使う必要はない。正確な解を求めることができないからこそ変分法を使うのだ。そのような例として，前章の例題で取り上げた非調和振動子の問題を考えてみよう。ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2 + A x^4 \quad (10.38)$$

である。ここでは，以下の計算を簡単にするために

$$m = \hbar = \omega = 1 \quad (10.39)$$

と無次元化してある。

(1) 試行関数を

$$\psi(x) = e^{-\frac{1}{2}bx^2} \quad (10.40)$$

として，エネルギーの期待値を計算し，その結果が

$$E(b) = \frac{1}{4} \left(b + \frac{1}{b} + \frac{3A}{b^2} \right) \quad (10.41)$$

となることを示せ。この計算に必要な積分公式は，(A3) 式の両辺を a について微分することにより得られる。

(2) 念のために，上の結果 (10.41) を (10.32) 式と比較せよ。また， $b = 1$ において，前節に得た摂動論の結果と比較せよ。

(3) $E(b)$ が最小という条件から，パラメータ b が満たすべき方程式を求めよ。結果は

$$b^3 - b - 6A = 0 \quad (10.42)$$

となるはずである。

(4) (10.42) 式は b について 3 次の方程式であるから，一般には数値計算によらなければ解けない。しかし，とくに $A = 1$ のときには，因数分解により解ける。このようにしてエネルギー E の値を決定せよ。

(5) 次に，この数値を真の値と比較せよ。真の値は，プログラム AnOsc.exe を実行すれば決められる。

(6) まとめとして，以下の 4 つのエネルギー値の表を作れ。この 4 個の数値の大小関係はどうなっているか。その理由を説明せよ。

無摂動状態のエネルギー	E_0
1 次摂動論によるエネルギー	E
変分法により求めたエネルギー	E_{var}
正確なエネルギー	E_{true}

[問題 10.7] 同じ非調和振動子の第1励起状態のエネルギーを変分法により求めよ。

(1) 試行関数としてどんな関数を採用すべきかを考えよ。

(2) 前問と同じ手順により，変分パラメータを含むエネルギーの式を求めよ。

(3) $A = 1$ のときのエネルギーを計算せよ。今度は，3次方程式を因数分解により解くことはできないから，ニュートン法により解け。

ニュートン法：方程式 $f(x) = 0$ の解を求めるため，適当な近似値から出発して，曲線 $y = f(x)$ に接線を引く。接線が x 軸を切る位置を新しい近似値として，収束するまで計算を繰り返す。

(4) プログラム AnOsc.exe により正確なエネルギー固有値を求め，変分法による結果と比較せよ。

[問題 10.8] 試行関数 ψ が基底状態の波動関数 u_0 と直交するとき，すなわち，試行関数が(10.29)式を満たすという制限を課したとき，変分原理はどのようなか。

[問題 10.9] 変分法とは何か説明せよ。

[問題 10.10] 摂動論とは何か説明せよ。

問題解答

[10.1] 調和振動子のエネルギー固有値 E_n が(8.9)により与えられるから， $n = 0$ の状態の2次摂動エネルギー(10.7)は

$$E^{(2)} = A^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{|k|\hat{x}^4|0\rangle|^2}{-k\hbar\omega}$$

である。分子は正であり分母は負だから， $E^{(2)} < 0$ である。したがって，1次摂動エネルギーまでで打ち切った結果は，正しい値より大きな値を与える。このことは，基底状態について一般に（調和振動子に限らず）成り立つ。

[10.2] 1次摂動論によるエネルギー(10.14)は

$$n=0 \text{ のとき } 0.5 + 0.75 A$$

$$n=1 \text{ のとき } 1.5 + 3.75 A$$

$$n=2 \text{ のとき } 2.5 + 9.75 A$$

である。他方， $A = 0.02$ として AnOsc.exe を用いて試行錯誤により正確な固有値を求めると，

$$0.5141 \text{ (偶関数)}$$

$$1.5682 \text{ (奇関数)}$$

$$2.6713 \text{ (偶関数)}$$

という結果が得られる。摂動論の結果は，基底状態では割合によく合っているが， n が増すにつれて，合いがたが悪くなる。

[10.3]

(1) 電場 F がこの問題の小さなパラメータである。

(2) 1次摂動エネルギー(10.6)は

$$E^{(1)} = -eF \langle n|\hat{x}|n\rangle = 0$$

である。2次摂動エネルギー(10.7)は

$$E^{(2)} = e^2 F^2 \sum_{k \neq n} \frac{|k|\hat{x}|n\rangle|^2}{E_n - E_k}$$

である。分子の積分の計算は[問題8.16]で済んでいるから，その結果(8.35)を使う。すなわち， k についての和は， $k = n \pm 1$ の項だけが残る，それ以外はすべて 0 である。こうして，

$$E^{(2)} = e^2 F^2 \frac{\hbar}{m\omega} \left(\frac{n}{2\hbar\omega} + \frac{n+1}{2\hbar\omega} \right) = - \frac{e^2 F^2}{2m\omega^2}$$

という結果が得られる。これは n に依らない。

(3) 分極率 $\alpha = e^2/m\omega^2$. これを (8.12) 式の定数 α と混同しないように注意せよ。

(4) 1次摂動論が与える波動関数 (10.8) は

$$\psi = u_n + (-eF) \sum_{k \neq n} u_k \frac{k|\hat{x}|n}{(n-k)\hbar\omega}$$

となる。ここでも, k についての和は $k = n \pm 1$ の項だけが 0 でないから

$$\psi = u_n - \frac{eF}{\alpha\hbar\omega} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} u_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} u_{n+1} \right)$$

ここで, とくに $n = 0$ の場合には

$$\psi = u_0 + \frac{eF}{2\alpha\hbar\omega} u_1$$

を得る。

[10.4]

(1) 一般にハミルトニアン \hat{H}_0 の固有関数 $u_k(x)$ が完全系をなすから, 任意の関数 $\psi(x)$ を $u_k(x)$ の 1 次結合により表すことができる。

(2) (10.16) 式を (10.4) 式に代入して

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}') \sum_k c_k u_k = E \sum_k c_k u_k$$

ここで, (10.1) 式を使うと

$$\sum_k E_k c_k u_k + \lambda \sum_k c_k \hat{H}' u_k = E \sum_k c_k u_k$$

ここへ左から u_m をかけて内積をとる。正規直交性 (10.2) により

$$E_m c_m + \lambda \sum_k m|\hat{H}'|k c_k = E c_m \quad (10.17)$$

が得られる。

(3) 問題に書かれている通りである。

(4) (10.19) 式で m は任意の状態を指している。ここで, とくに $m = n$ とおけば, 左辺の第 1 項だけが残る, 1 次摂動エネルギー $E^{(1)}$ の式 (10.6) が得られる。また, $m \neq n$ とおけば, 左辺の第 2 項だけが残る,

$$c_m^{(1)} = \frac{m|\hat{H}'|n}{E_n - E_m} \quad (m \neq n \text{ のとき})$$

が得られる。この結果を(10.16)式に使うと(10.8)式が得られる。

ところで、まだ $c_n^{(1)}$ が決まっていない。実は、 $c_n^{(1)} = 0$ である。このことは、次のようにして分かる。 $c_n^{(1)}$ は、波動関数(10.8)の規格化により自動的に決まる。(10.8)式の規格化積分は

$$\psi | \psi = 1 + \lambda^2 \times \text{const}$$

という形になるから、(10.8)式の波動関数に

$$(1 + \lambda^2 \times \text{const})^{-\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{1}{2} \lambda^2 \times \text{const}$$

という因子を掛ければ規格化される。規格化による補正が、このように λ^2 から始まるので、 $c_n^{(2)}$ は 0 ではないが、 $c_n^{(1)}$ は 0 である。

(5) (10.19)式を得たのと同様にして

$$E^{(2)} \delta_{mn} + E^{(1)} c_m^{(1)} + (E_n - E_m) c_m^{(2)} = \sum_k m | \hat{H}' | k c_k^{(1)}$$

が得られる。ここで $m = n$ とおき、 $c_n^{(1)} = 0$ を使うと、2次摂動エネルギー $E^{(2)}$ が得られる。

[10.5] 例題と違うのは、ポテンシャルエネルギーの計算だけである。

$$(\psi_1, V(x) \psi_1) = -U_0$$

となるから、エネルギーの期待値は

$$E_1(a) = \frac{\hbar^2 a^2}{4m} - \frac{a U_0}{\pi}$$

となり、これを最小にするパラメータ a は

$$a = \frac{2mU_0}{\pi \hbar^2}$$

であり、そのとき

$$E_1 = -\frac{mU_0^2}{\pi \hbar^2}$$

である。試行関数が $\psi_2(x)$ の場合にも

$$(\psi_2, V(x) \psi_2) = -U_0$$

となることは同じであり、エネルギーの期待値が

$$E_2(b) = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} - b U_0$$

となる。これは、

$$b = \frac{m U_0}{\hbar^2}$$

のときに最小値

$$E_2 = - \frac{m U_0^2}{2 \hbar^2}$$

をとる。これら 2 つのエネルギー値を比べると, E_2 の方が低いエネルギーだから, こちらの方が真値に近いことが分かる (実際には E_2 が真の値になっている。問題 7.26 を見よ)。

[10.6]

(1) (A3) 式を a について微分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-a^2 x^2} dx = \frac{3}{4} \frac{\pi}{a^5}$$

が得られる。これを利用して x^4 の期待値を計算する。

(2) (10.41) 式で $A = 0$ とおけば, 調和振動子の場合の (10.33) 式に一致する。また, (10.41) 式で $b = 1$ とおけば

$$E = \frac{1}{2} + \frac{3}{4} A$$

となり, 1 次摂動論が基底状態に対して与える結果 (10.13) に一致する。

(3) $\frac{dE(b)}{db} = 0$ による。

(4) $E = \frac{13}{16} = 0.8125$ 。

(5) $A = 1$ のとき, AnOsc.exe を使って得られる基底状態の正確なエネルギーは 0.80377 である。変分法はこれのかなり良い近似値を与えることが分かる。

なお, 非調和振動子の場合, 画面に描かれるポテンシャルエネルギーのグラフが調和振動子の場合と非常に異なることに注意せよ。

(6) 4 個のエネルギーの大小関係は

$$E_0 < E_{\text{true}} < E_{\text{var}} < E$$

となっている。

1 番目の不等号の説明: 摂動 Ax^4 が正であるから, これが加わると, エネルギーは必ず大きくなる。

2 番目の不等号の説明: 変分法は, 正確なエネルギー値 E_{true} の上限を与える (変分原理)。

3 番目の不等号の説明: 変分法によるエネルギーの期待値 $E(b)$ で $b = 1$ と固定したときの結果が 1 次摂動論と同じである。変分法では, 変分パラメータを

をいろいろに変えてエネルギーが最小になるようにしているから，得られるエネルギーは 1 次摂動論の結果より低くなる。

[10.7]

(1) 試行関数を奇関数に選ぶ。たとえば

$$\psi(x) = x e^{-\frac{1}{2}bx^2}$$

とする。

(2) ここでは，やや面倒な積分の計算を実行する。

$$(\psi, \psi) = \int x^2 e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} b^{-3/2}$$

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \int \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \int (1 - bx^2)^2 e^{-bx^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} b^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \int x^2 \psi^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \int x^4 e^{-bx^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} b^{-5/2} \end{aligned}$$

$$(\psi, A \hat{x}^4 \psi) = A \int x^6 e^{-bx^2} dx = \frac{15}{8} A \sqrt{\pi} b^{-7/2}$$

これらの積分を使って，エネルギーの期待値は

$$E(b) = \frac{3}{4} \left(b + \frac{1}{b} + \frac{5A}{b^2} \right)$$

となる。検算のため， $b = 1$ において，1 次摂動論の与える (10.14) 式で $n = 1$ とおいたものと比較せよ。

(3) エネルギー最小の条件 $dE(b)/db = 0$ から，変分パラメータ b に対する 3 次方程式

$$b^3 - b - 10A = 0$$

が得られる。

ニュートン法では，方程式 $f(x) = 0$ の解を反復計算

$$x_{\text{new}} = x - \frac{f(x)}{f'(x)}$$

により求める。したがって，いまの場合には， $b = 1$ を初期値として

$$b_{\text{new}} = b - \frac{b^3 - b - 10A}{3b^2 - 1}$$

を反復する。電卓で十分にできる計算である。 $A = 1$ のときには

$$b = 2.3089, \quad E = 2.7599$$

という結果が得られる。

(4) いまは奇関数を考えているから、プログラム AnOsc.exe を実行するとき、『奇関数』ボタンを押す必要がある。得られる正確な値は $E = 2.73789$ である。

ニュートン法が使えるば、 A がいくつであっても計算できるから、 $A = 1$ に限らず、それより小さな場合も試してみるとよい。

[10.8] 制限条件 (10.29) のために、(10.22) 式の展開は u_0 を含まない。したがって、 $c_0 = 0$ である。その結果、(10.25) 式は

$$\psi | \hat{H} | \psi = \sum_{n=1}^{\infty} E_n |c_n|^2 \quad E_1 \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2$$

となる。したがって、この場合、変分原理は

$$\frac{\psi | \hat{H} | \psi}{\psi | \psi} \quad E_1$$

となる。

[10.9] 一つの解答例として・・・。

波動関数 ψ としてパラメータ a を含む適当な形を仮定してエネルギーの期待値 $E(a)$ を計算する。パラメータの個数は複数でもよい。 $E(a)$ が最小となるようにパラメータ a を決めることにより、基底状態のエネルギーを近似的に求めることができる。これを変分法という。

[10.10] これも、一つの解答例として・・・。

ハミルトニアン \hat{H}_0 の固有値と固有状態が厳密に得られているとする。小さなパラメータ λ を含む摂動 $\lambda \hat{H}'$ がこれに加わって、ハミルトニアンが $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ になると、その固有値と固有状態を求めることは、一般には不可能である。しかし、 λ が十分に小さければ、 \hat{H}_0 の固有値と固有状態を用いて、 \hat{H} の固有値と固有状態を λ の冪級数の形に表すことが可能である。これを摂動論という。