

第5話 変分法の応用例

- K氏：応用例として解析力学と量子力学、量子化学を取りあげる。詳しいことはそれぞれのテキストで勉強していただくとして、主なものだけを紹介しておこう。

5.1 解析力学

5.1.1 最小作用の原理 (Hamiltonの原理)

- K氏：自由度が n の力学系を考えよう。『初期時刻、終期時刻での位置が固定されたときの実際
に実現される運動は、次の作用積分が極値を取るような運動である。』これを最小作用の原理と
かハミルトンの原理いう。

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad L = L(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n) \quad (5.1.1)$$

L はラグランジアンで一般化座標 q_i とその時間微分 \dot{q}_i の関数だ¹。 δS の第1変分だけに注目すると、第1話の変分計算と同じようにして

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} L(q_1 + \delta q_1, \dots, q_n + \delta q_n, \dot{q}_1 + \delta \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n + \delta \dot{q}_n, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_1} \delta q_1 + \dots + \frac{\partial L}{\partial q_n} \delta q_n + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \delta \dot{q}_1 + \dots + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_n} \delta \dot{q}_n \right) dt \quad : 2 \text{ 次以上の項は省略} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt \quad : \text{第2項を部分積分して} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right\} \delta q_i(t) + \left[\sum_{i=1}^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i(t) \right]_{t_1}^{t_2} \quad : \text{両端固定 } \delta q_i(t_1) = \delta q_i(t_2) = 0 \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \right\} \delta q_i(t) \quad : \delta q_i(t) \text{ は任意の変分} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

$\delta q_i(t)$ は任意の変分なので、 $\delta S = 0$ を満たす方程式として次の EL の式がでてくる。

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.1.3)$$

¹ ラグランジアンが時間を陽に含む場合は $L = L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, t)$ と書かれる。具体的には摩擦力などの外力が働く場合で、エネルギー保存則は成立しない。このような力学系をエネルギー散逸系という。

あるいは、 L は t を陽に含んでいないので (2.1.4) より

$$L - \sum_{i=1}^n \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \text{const} \tag{5.1.4}$$

と表すこともできる。なお、ここで留意して欲しいのは、(5.1.3) で EL の式がでてくる時、任意の変分は δq_i だけしか顔をださなかった点だ。 $\delta \dot{q}_i$ の項は部分積分で両端固定の境界条件により消え去ったね。

解析力学のテキストには“ \dot{q}_i を独立変数と考えて ”と書かれているが、 $\dot{q}_i = dq_i(t)/dt$ から分かるように \dot{q}_i と q_i は従属関係にあると考えられるね。というのは上の変分計算で $q_i \rightarrow q_i + \delta q_i$ としたとき、それに連動して $\dot{q}_i \rightarrow \dot{q}_i + \delta \dot{q}_i$ と僅かにずれているだろ。独立なら連動するはずがないね。ではなぜ \dot{q}_i を独立変数と考えるのだろうか。

(5.1.3) の EL の式を見ると L を \dot{q}_i で偏微分している、ということは変数 $q_i(t)$ を固定しておいて \dot{q}_i をわずかに変化させるということなので、 \dot{q}_i を独立変数と考えてなにか文句ある？といわれてもすぐには反論ができない(笑)。深入りすると面倒そうなので、ここは形式的に L を \dot{q}_i で偏微分すると割り切って考えておこう。

- コニー：解析力学で、系の各瞬間の運動は $2n$ 個の座標 $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ からなる位相空間内の1点で表されると習ったわ。平たくいえば、 q_i と \dot{q}_i の2つを決めればその瞬間の運動は完全に決まるということね。ラグランジュの理論はそこを出発点としていると思うの。だから実際はともかくとして、理論を展開していく上で q_i と \dot{q}_i とは独立したものと考えていこうということだと思うけど。
- K氏：そうだね。ところでラグランジアンを q_i の時間微分を含んだ $L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ とする代わりに、微分の階数を1階落とした $L(\mathbf{q}, \mathbf{v})$ として、作用積分

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}, \mathbf{v}) dt \tag{5.1.5}$$

が停留値をとる必要条件を求めてみよう。ここで付加条件として

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{q}} \tag{5.1.6}$$

を加えておく。ベクトル表記で書いたので $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_n)$, $\mathbf{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)$ を表すことに注意。 L を \mathbf{q} と \mathbf{v} で表すと、 \mathbf{q} と \mathbf{v} はそれぞれ独立変数として振舞ってくるんだね。付加条件付の変分問題なので、ラグランジュの未定乗数 $\lambda = (\lambda_1(t), \dots, \lambda_n(t))$ を導入し、 $J = L(\mathbf{q}, \mathbf{v}) - \lambda \cdot (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{q}})$ とおいて

$$\begin{aligned} \delta J &= \delta \int_{t_1}^{t_2} \{L(\mathbf{q}, \mathbf{v}) - \lambda \cdot (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{q}})\} dt \\ &= \sum_{i=1}^n \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial v_i} \delta v_i - \lambda_i \delta v_i + \lambda_i \delta \dot{q}_i \right) dt \\ &= \sum_{i=1}^n \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \lambda_i \delta \dot{q}_i + \left(\frac{\partial L}{\partial v_i} - \lambda_i \right) \delta v_i \right\} dt \\ &= 0 \end{aligned} \tag{5.1.7}$$

右辺第2項は部分積分により

$$\int_{t_1}^{t_2} \lambda_i \delta \dot{q}_i dt = \int_{t_1}^{t_2} \lambda_i \frac{d}{dt} (\delta q_i) = [\lambda_i \delta q_i]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \dot{\lambda}_i \delta q_i dt = - \int_{t_1}^{t_2} \dot{\lambda}_i \delta q_i dt$$

となるので (5.1.7) は

$$\delta J = \sum_{i=1}^n \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \dot{\lambda}_i \right) \delta q_i + \left(\frac{\partial L}{\partial v_i} - \lambda_i \right) \delta v_i \right\} dt = 0 \quad (5.1.8)$$

ここで δq_i と δv_i をそれぞれ独立した変分と考えると

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \dot{\lambda}_i = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial v_i} - \lambda_i = 0 \quad (5.1.9)$$

が成り立つ。これから

$$\lambda_i = \frac{\partial L}{\partial v_i}, \quad \dot{\lambda}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.1.10)$$

がでてくる。 $d\lambda_i/dt = \dot{\lambda}_i$ なので、上式より

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial v_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \quad \text{ただし } v_i = \dot{q}_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.1.11)$$

これは (5.1.3) の EL の式と一致する。

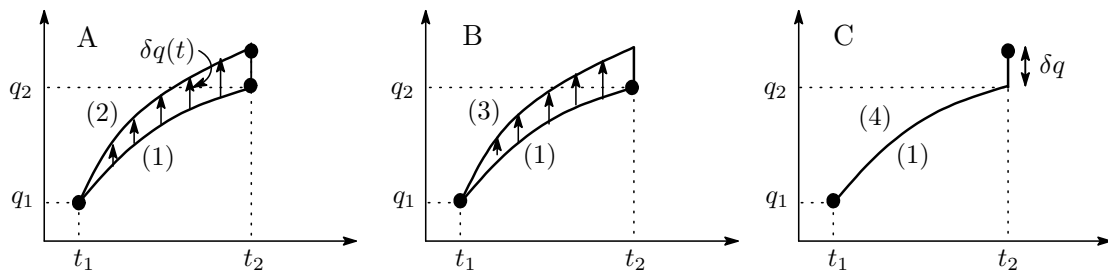
- コニー：運動の瞬間は位相空間内の q と $p (= mv)$ の2つの座標を決めれば完全に決まるということね。

5.1.2 ハミルトン・ヤコビの方程式

- K氏：解析力学では、 EL の方程式や正準方程式と並んでハミルトン・ヤコビ方程式の勉強をするだろう。ハミルトン・ヤコビ方程式の説明は解析力学のレポートなどを参照していただくとし、ここでは変分原理からこの方程式が導出されることを紹介しておこう。簡単のために自由度が1 ($n = 1$) の場合を考えよう。作用積分は

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}) dt \quad (5.1.12)$$

だ。最小作用の原理によれば、実際に実現される運動の経路は、初期時刻 t_1 で $q(t_1) = q_1$ から出発し終期時刻 t_2 で到達地点 $q(t_2) = q_2$ に達する経路のなかの S が最小値をとる経路だった。



いま、初期時刻 t_1 で q_1 から出発し、終時刻 t_2 で到着点が $q_2 + \delta q$ になった経路を図 A-(2) としよう。(2) の経路は (1) とは異なるが、最終到達点が $q_2 \rightarrow q_2 + \delta q$ に変更しただけなので EL の運動方程式を満たす。当然、作用積分の値は経路 (1) の場合とは異なる。ところが、図-Bの (3)

のように、途中経路は図 A(2) のように (1) からわずかにずれるが、最終到達点が (1) と同じになれば、(1) の経路と (3) の経路の S の値は同じ、つまり S は停留値をとる。そこで経路 (1) と (2) の作用積分の差を計算してみよう。 $t = t_1$ で q が固定: $\delta q(t=t_1) = 0$ ということと、運動の経路上では EL の式が成り立つことに注意すれば

$$\begin{aligned} & \int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \right\} \delta q(t) + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q(t) \right]_{t_1}^{t_2} \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \right\} \delta q(t) + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q(t_2) \\ &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q(t_2) = p \delta q(t_2) \quad (p \equiv \partial L / \partial \dot{q}|_{t=t_2}) \end{aligned} \quad (5.1.13)$$

となり、積分の中間領域に依存せず終期時刻 t_2 における $(\partial L / \partial \dot{q}) \delta q(t_2)$ だけが残る²。

以上の結論をベースに、終期時刻 t_2 で到達点 $q_2(t_2)$ が固定されていない場合、 S の時々刻々の変化を求めてみよう。運動の経路は EL の式が成立しているとする。 $t = t_2$ での最終到達点の座標 q_2 は $t = t_2$ の関数になるので、作用積分は

$$S = S(q(t_2), t_2) = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}) dt \quad (5.1.14)$$

と表せる。これを t_2 で微分すると

$$\frac{dS}{dt_2} = L(q(t_2), \dot{q}(t_2)) \quad (5.1.15)$$

一方、 S は $q(t_2)$ と t_2 の関数なので

$$\frac{dS}{dt_2} = \frac{\partial S}{\partial q_2} \frac{dq_2}{dt_2} + \frac{\partial S}{\partial t_2}, \quad q_2 \equiv q(t_2) \quad (5.1.16)$$

と書ける。右辺の偏微分 $\partial S / \partial q_2$ は時刻 t_2 を固定したときの $q(t_2)$ についての微分なので

$$\frac{\partial S}{\partial q_2} = \lim_{\delta q_2 \rightarrow 0} \frac{S(q_2 + \delta q_2, t_2) - S(q_2, t_2)}{\delta q_2} \quad (5.1.17)$$

と表せる (図-C を参照されたい)。右辺の分子は

$$\begin{aligned} S(q_2 + \delta q_2, t_2) - S(q_2, t_2) &= \int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt \\ &= \int_{t_1}^{t_2} dt \left\{ \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \right\} \delta q(t) + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q(t) \right]_{t_1}^{t_2} \\ &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q_2 = p_2 \delta q_2 \quad (p_2 \equiv \partial L / \partial \dot{q}_2) \end{aligned} \quad (5.1.18)$$

² p を運動量とすれば、運動量保存則は空間の併進対称性と結びついていることがでてくる。詳しい議論は『いろいろの物理 Tips 集』 <http://homepage3.nifty.com/iromono/PhysTips/index.html> を参照されたい。

となるので、(5.1.17)に入れて

$$\frac{\partial S}{\partial q_2} = p_2 \quad (5.1.19)$$

を得る。これが時刻 t_2 を固定して $q(t_2)$ をわずかにずらせた時の S の変化だ。作用 S を座標 q で偏微分したものは対応する運動量 p (共役運動量) に等しいことを意味する。

(5.1.15) と (5.1.17) より

$$\frac{\partial S}{\partial t_2} + p_2 \frac{dq_2}{dt_2} - L(q(t_2), \dot{q}(t_2)) = 0 \quad (5.1.20)$$

となり、ハミルトン関数を $H(q, p) \equiv p\dot{q} - L$ で定義すれば

$$\frac{\partial S}{\partial t_2} + H\left(q_2, \frac{\partial S}{\partial q_2}\right) = 0 \quad (5.1.21)$$

と表される。 t_2 をあらためて t と書くと

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = 0 \quad (5.1.22)$$

となる。この式はハミルトン・ヤコビの方程式と呼ばれる。自由度 n の力学系でハミルトン関数が時間 t を陽に含む場合には

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n}, t\right) = 0 \quad (5.1.23)$$

と表される³。 S をハミルトンの主関数という。

ちょっと抽象的な話が続いたので、調和振動子の運動をハミルトン・ヤコビの方程式で書くとうなるかを見ておこう。ラグランジアンは $L = (m/2)(\dot{q}^2 - \omega^2 q^2)$ で、ハミルトン関数は $H = p^2/2m + (k/2)q^2$ と表される。ただし、 $\omega = (k/m)^{1/2}$ 。 $p = \partial S/\partial q$ なので調和振動子のハミルトン・ヤコビの方程式は (5.1.22) より

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{2}kq^2 = 0 \quad (5.1.24)$$

この偏微分方程式は q と t の変数分離法で解けて、初期値 $t = 0 : q = q_0$ とすると $q = q_0 \cos \omega t$ が得られる。ついでにハミルトンの主関数は

$$S = \frac{m\omega}{2 \sin \omega t} \{(q^2 + q_0^2) \cos \omega t - 2qq_0\} \quad (5.1.25)$$

と求められる。

5.2 量子力学

- K氏：古典力学では $\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$ を満たす L は運動方程式であるオイラー・ラグランジュの方程式を満たした。量子力学の世界では $\delta E[\psi] = 0$ を満たす ψ は、シュレーディンガー方程式を満たすことを以下に示そう。ハミルトニアンを H 、系の任意の状態を ψ として

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (5.2.1)$$

³ 『解析力学』 (<http://ocw.tsukuba.ac.jp/>) や 『正準変換を使わない Hamilton-Jacob 方程式の導出』 (<http://mira.bio.fpu.ac.jp/tadas/export/phys/hj.pdf>)、 『解析力学講義ノート 8』 (<http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/higashij/lecture/am03/lec8.pdf>) を参考にした。

という量を考える⁴。これは系のエネルギーの期待値を与えるが、ここでは $E[\psi]$ は状態関数 ψ の汎関数とみなす。(5.2.1) を次のように書き換えておく。

$$E \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (5.2.2)$$

ψ の変分を $\delta\psi$ とし $\psi \rightarrow \psi + \delta\psi$ としたとき、汎関数 $E[\psi]$ の変分を計算すると

$$\begin{aligned} \delta(E \langle \psi | \psi \rangle) &= \delta E \langle \psi | \psi \rangle + E \delta \langle \psi | \psi \rangle = \delta \langle \psi | H | \psi \rangle \\ \therefore \delta E \langle \psi | \psi \rangle &= \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - E \delta \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

$\delta\psi$ の2次以上を無視すると

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi + \delta\psi | H | \psi + \delta\psi \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle \\ \delta \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \psi + \delta\psi | \psi + \delta\psi \rangle - \langle \psi | \psi \rangle = \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

となる。これを (5.2.3) に入れると

$$\begin{aligned} \delta E \langle \psi | \psi \rangle &= \langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle - E \{ \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle \} \\ &= \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle \\ \therefore \delta E &= \frac{\langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

$\langle \psi | \psi \rangle \neq 0$ なので $E[\psi]$ が停留値 $\delta E = 0$ をとる条件は

$$\langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle = 0 \quad (5.2.6)$$

となる。 $|\delta\psi\rangle$ は任意の変分なので $|\delta\psi\rangle$ を $i|\delta\psi\rangle$ で置き換えても問題ない。そうすると (5.2.6) は、 $i|\delta\psi\rangle \leftrightarrow -i\langle\delta\psi|$ の関係に留意して

$$\begin{aligned} i \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle - i \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle &= 0 \\ \therefore \langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle - \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (5.2.7)$$

となる。そこで、(5.2.6) と (5.2.7) を組み合わせると

$$\langle \psi | H - E | \delta\psi \rangle = 0, \quad \langle \delta\psi | H - E | \psi \rangle = 0 \quad (5.2.8)$$

となる。 $\delta\psi$ は任意の変分なので、 $\delta E = 0$ となる条件として

$$\langle \psi | H - E | = 0, \quad (H - E) | \psi \rangle = 0 \quad (5.2.9)$$

あるいは

$$(H^\dagger - E^*[\psi]) | \psi \rangle = 0, \quad (H - E[\psi]) | \psi \rangle = 0 \quad (5.2.10)$$

を得る。 H はエルミート演算子 ($H^\dagger = H$)、 E は実数なので、これらの式は

$$(H - E) | \psi \rangle = 0 \quad (5.2.11)$$

⁴ブラケット記法については量子力学のコーナーの『ブラ・ケット算法』や『座標表示と運動量表示について』のレポートを参照されたし。

と表すことができるね。以上のことから、 $\delta E[\psi] = 0$ を与える ψ はシュレーディンガー方程式 $(H - E)|\psi\rangle = 0$ を満足しなければならないことが示された。以上の議論を要約すると、変分方程式

$$\delta E[\psi] = 0 \tag{5.2.12}$$

は固有値方程式

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{5.2.13}$$

と同等であるということだね。

- コニー：なるほど、 $E[\psi]$ に停留値を与える ψ はすべて H の固有関数で、 E はそれぞれの固有関数に対応した固有値 ($H\psi = E\psi$) ということね。
- K氏：同様の結論はラグランジュの未定乗数法を使っても得られる。エネルギー $E[\psi]$ が極小値をとる必要条件として、積分形の付加条件

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \longrightarrow \langle \psi | \psi \rangle = 1 \tag{5.2.14}$$

のもとで

$$\delta \int \psi^* H \psi d\tau = 0 \longrightarrow \delta \langle \psi | H | \psi \rangle = 0 \tag{5.2.15}$$

とする。これはラグランジュの未定乗数を λ として次の変分計算と同じになる。

$$\delta \left(\int \psi^* H \psi d\tau - \lambda \int \psi^* \psi d\tau \right) = 0 \longrightarrow \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - \delta(\lambda \langle \psi | \psi \rangle) = 0 \tag{5.2.16}$$

後の計算は上でやったのと同じだから省略するが、未定乗数 λ は H の固有値となり、 ψ はシュレーディンガー方程式を満たす。

さて、ハミルトニアン H の固有値を小さいほうから E_0, E_1, E_2, \dots とし、その固有関数をそれぞれ $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots$ としよう。そうすると $E[\psi]$ は

$$E[\psi] \geq E_0 \tag{5.2.17}$$

となることを以下に示そう。任意の規格化された ψ は H の固有関数系で展開できるので

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i, \quad \sum_i |c_i|^2 = 1 \tag{5.2.18}$$

$E[\psi]$ は

$$E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{j,i} c_i^* c_j \langle i | H | j \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i \tag{5.2.19}$$

と展開でき、

$$E_0 = \sum_i |c_i|^2 E_0 \tag{5.2.20}$$

とおけるので、これを上の両辺よりそれぞれ差し引くと

$$E[\psi] - E_0 = \sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \geq 0 \tag{5.2.21}$$

$$\therefore E[\psi] \geq E_0$$

なお、 ψ が規格化されていない場合は

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \tag{5.2.22}$$

となる。

- コニー： $E[\psi]$ は変分計算によるエネルギーの期待値で、一方、 E_0 は系の基底エネルギーだね。 ψ が系の固有関数 ϕ_0 に等しければ等号が成立するけど、そうでない近似関数であれば E は E_0 の上限を与えるということね。
- K氏：そうだね。ところで簡単な系以外で正確な固有関数を求めることはほとんど絶望的なので近似関数（試行関数）をつかった変分法がよく用いられる。詳しい計算例などは量子力学のテキストに譲るとして、そのステップは次の通りだ。

- (1) 物理的考察から、いくつかのパラメータ $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ を含む試行関数 ψ を選ぶ。
- (2) エネルギー期待値 $E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \int \psi^* H \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$ を計算する。
- (3) $\partial E / \partial \alpha_i = 0 (i = 1, 2, \dots, n)$ となるようにパラメータ α_i を決めていく。
- (4) 得られた ψ を使って E を求める。

このようにして得られたエネルギー E は $E \geq E_0$ であること以外、どの程度真値からずれているかを知ることは一般には困難という限界がある。

- Ex-14 1次元調和振動子のハミルトニアンは $H = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + (1/2)kx^2$ で与えられる。基底状態の波動関数をパラメータ $a (a > 0)$ として $\psi(x) = e^{-ax^2}$ と近似して変分法により基底状態のエネルギーを求めよ。
- Ans-14 基底状態のエネルギーの期待値は

$$E(a) = \frac{\int \psi^* H \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

$$\begin{aligned} \int \psi^* H \psi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] e^{-ax^2} dx \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} 4a^2 + \frac{1}{2} k \right) \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2ax^2} dx + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) (-2a) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx \\ &= \left(-\frac{2a^2 \hbar^2}{m} + \frac{k}{2} \right) \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^{1/2} + \frac{a \hbar^2}{m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^{1/2} \\ \int \psi^* \psi dx &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{2a} \right)^{1/2} \\ \therefore E(a) &= \frac{a \hbar^2}{2m} + \frac{k}{8a} \end{aligned}$$

ここで公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2} dx = (\pi/2a)^{1/2}$, $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2ax^2} dx = (1/4a)(\pi/2a)^{1/2}$ を使った。

$$\frac{dE(a)}{da} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{k}{8a^2} = 0 \rightarrow a = \frac{(mk)^{1/2}}{2\hbar}$$

$$\therefore \psi(x) = \exp \left[-\frac{(mk)^{1/2}}{2\hbar} x^2 \right], \quad E = \frac{h\omega}{4\pi} = \frac{h\nu}{2}$$

5.2.1 リッツの変分法

- K氏：試行関数を任意に選んだ n 個の直交関数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ の線形結合

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n \tag{5.2.23}$$

で表し、展開係数 c_i を調節して $E[\phi]$ を最小化する方法をリッツの変分法とかレーリー・リッツの変分法と呼んでいる⁵。エネルギーの期待値は次式で与えられる。

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n c_i^* c_i} = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n c_i^* c_i}, \quad H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (5.2.24)$$

また、

$$\frac{\partial}{\partial c_i^*} \sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j H_{ij} = \sum_{j=1}^n c_j H_{ij} \quad \frac{\partial}{\partial c_i^*} \sum_{i=1}^n c_i^* c_i = c_i \quad (5.2.25)$$

変分パラメータ c_i^* の変化に対して $E[\psi]$ が極値をとる条件は次の連立方程式が成立すること。

$$\frac{\partial}{\partial c_i^*} E[\psi] = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.2.26)$$

(5.2.24) より

$$\begin{aligned} E \sum_{i=1}^n c_i^* c_i &= \sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j H_{ij} \\ \therefore \frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_{i=1}^n c_i^* c_i + E c_i &= \sum_{j=1}^n c_j H_{ij} \end{aligned} \quad (5.2.27)$$

ここで $\partial E / \partial c_i^* = 0$ とおくと、パラメータ c_i を未知数とする次の同次連立方程式が得られる。

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E) + c_2 H_{12} + \dots + c_n H_{1n} &= 0 \\ c_1 H_{21} + c_2(H_{22} - E) + \dots + c_n H_{2n} &= 0 \\ &\vdots \\ c_1 H_{n1} + c_2 H_{n2} + \dots + c_n(H_{nn} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (5.2.28)$$

これは行列を使えば次の形の書ける。

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (5.2.29)$$

パラメータ c_i がすべて0でない解をもつための必要十分条件は行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.2.30)$$

(5.2.30) を永年行列式と呼んでいる。これは E の n 次方程式で、 n 個の解を小さいほうから順番に E_1, E_2, \dots, E_n とし、真のエネルギー固有値 \mathcal{E} を小さい順番に $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_n$ とすれば、常に $E_i \geq \mathcal{E}_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) となる。

⁵本当は *Eckart* の変分法が正しい言い方だろう。C.Eckart, *Phys. Rev.*, 36, 878(1930)

- コニー： E_1 を系の基底状態のエネルギーとすると E_2, \dots, E_n は励起状態のエネルギーということになるわけ？
- K氏： そうなんだ、あくまで近似値だけドリッツの変分法では基底状態のエネルギー値はもとより励起状態のエネルギー値も求まるという大変重宝なものなんだね。なお、各状態に対応した ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) は E_i を (5.2.28) に入れて $\{c_i\}$ を求めることで決定できる。この際、 $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ という規格化条件を忘れてはいけないけどね。

5.3 量子化学

5.3.1 分子軌道法 (Molecular Orbital Method)

- K氏： 最後に量子化学への応用として分子軌道法について少し触れておこう⁶。分子は電子が分子全体に広がった分子軌道 ψ^{MO} をもち、この軌道は既知の n 個の原子軌道 $\{\chi_i\}$ の線形結合で表されると仮定する (LCAO 近似: Linear Combination Of Atomic Orbitals)。

$$\psi^{MO} = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_n\chi_n = \sum_{i=1}^n c_i\chi_i \quad (5.3.1)$$

以後 ψ^{MO} を単に ψ と書くことにする。分子の共有結合エネルギーは

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n c_i^* c_i \langle \chi_i | \chi_j \rangle} = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n c_i^* c_i S_{ij}}, \quad H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \quad (5.3.2)$$

で表される。化学結合が形成される場合は、原子と原子のそれぞれの軌道は直交しなくなるので、 $i \neq j$ の場合、 $\langle \chi_i | \chi_j \rangle \neq 0$ となることに注意。これは各原子軌道の重なり (非直交性) 具合を表していると考えられるので、 $S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i^* \chi_j d\tau$ を重なり積分と呼んでいる。また、 H_{ij} の中で $H_{ii} = \langle \chi_i | H | \chi_i \rangle = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau$ をクーロン積分と呼んで通常 α で表され、 $H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau$ ($i \neq j$) を共鳴積分と呼んで通常 β で表される。

- コニー： 具体的な計算例を上げていただけるかしら？
- K氏： そうだね、水素分子イオン H_2^+ の場合を見てみよう。水素イオン分子は A、B 2 個の陽子と 1 個の電子からなっている。分子軌道を ψ として

$$\psi = c_A\chi_A + c_B\chi_B \quad (5.3.3)$$

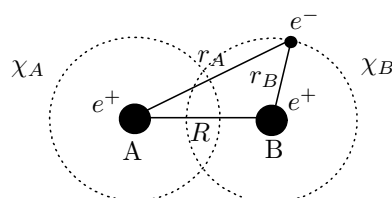
とおく。ハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (5.3.4)$$

r_A, r_B を陽子 A, B と電子との距離、 R は陽子間の距離を表す。原子軌道はポーア半径を a_B とすると

$$\chi_A = (a_B/\sqrt{\pi})e^{-r_A/a_B}, \quad \chi_B = (a_B/\sqrt{\pi})e^{-r_B/a_B} \quad (5.3.5)$$

⁶詳細は「量子力学のコーナーの『Mathematica による Huckel の分子軌道計算』や『(対話) Mathematica による Huckel の分子軌道計算』のレポートを参照されたい。



LCAO 法の場合、普通の第 0 近似では $S_{ij} = 0 (i \neq j)$ として計算を簡略化するが、ここでは残しておく。永年行列式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.3.6)$$

となり、これを E について解くと

$$E_a = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}, \quad E_b = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (5.3.7)$$

が得られる。

詳細な計算結果は脚注に記したレポートを参照されたいが、 E_a は R の増加に伴って単調に減少し、 E_b は Morse 関数に似た極小を示す。それぞれに対応した分子軌道は

$$\psi_a = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2(1 - S)}}, \quad \psi_b = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2(1 + S)}} \quad (5.3.8)$$

となる。 ψ_a は反結合性軌道 (anti-binding orbital)、 ψ_b は結合性軌道 (binding orbital) を表し、それぞれの結合エネルギーは E_a, E_b となる。

- コニー：いまの場合は最も簡単な分子だったけど、もっと複雑な分子にも拡張できるわけね。
- K 氏：うん、詳しいことに興味があれば先ほど言ったレポートが参考になると思う。

さて、第 5 話まで続いた変分法のお話もこれで終了だ。長い間お疲れ様でした。

(了)

関連図書

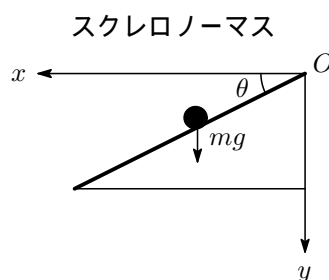
- [1] 高橋康監訳・一柳正和訳/C.Lanczos：解析力学と変分原理, 日刊工業新聞社, 1992
- [2] 篠崎寿夫・松永徳衛・吉田政廣：現代工学のための変分学入門, 現代工学社, 2000
- [3] 後藤憲一訳/J.W.CRAGGS：変分法 共立出版, 昭和 50 年
- [4] 林毅・村外志夫：変分法, コロナ社, 昭和 44 年
- [5] 小野寺嘉孝：物理のための応用数学, 裳華房, 1997
- [6] 大野公一：量子化学演習, 岩波書店, 2009
- [7] 湯川泰秀・三川禮・伊藤一夫訳/J.D.Roberts：分子軌道法計算入門, 廣川書店, 昭和 43 年

おまけの蛇足：ホロノミックと非ホロノミックについて

ホロノミックな付加条件⁷というのは

$$f(q_1, q_2, \dots, q_n, t) = 0 \quad (5.3.9)$$

で表される付加条件で、時間 t を陽に含む場合とそうでない場合の2種類に分類されます。付加条件が時間 t に依存する場合はレオノーマス(*rheonomous*)、時間に無関係な場合はスクレロノーマス(*scleronomous*)⁸と呼ばれます。スクレロノーマスの具体的な例として斜面上を滑り落ちる質点の運動を考えてみましょう。



ラグランジアンは

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - mgy \quad (5.3.10)$$

で表され、質点は斜面上に拘束されているので、拘束条件として

$$f(x, y, \theta) = 0 \longrightarrow y - x \tan \theta = 0 \quad (5.3.11)$$

(5.3.11) から $y = x \tan \theta$ 、これを (5.3.10) に入れると

$$L = \frac{1}{2}m \frac{\dot{x}^2}{\cos^2 \theta} - mgx \tan \theta \quad (5.3.12)$$

となり、付加条件の付かないというか取り込んだラグランジアンが得られます。あとは EL 方程式を解けばよいわけです。

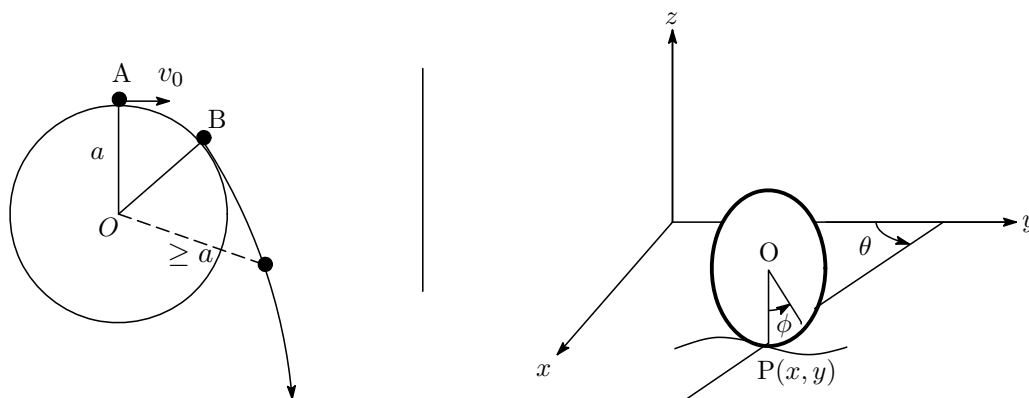
非ホロノミックな付加条件というのは (5.3.9) で表されない付加条件ということで、そのため内容も多様となります。これに対する統一的な扱いはなく、ケースバイケースでホロノミック系の議論をベースにしている工夫されています。非ホロミック付加条件の簡単な例を少しあげてみます。一つ目は不等号を含む拘束条件のケースで、一様な重力場に置かれた半径 a の滑らかな球面上の北極点 A から質点が初速度 v_0 で滑りはじめる運動の例です(次ページ左図参照)。 v_0 があまり大きくなければ質点はある点 B まで球面上を滑っていき、そこから球面を離れて落下していきます。球面の中心を原点にとり質点の座標を x, y, z とすると、この場合の拘束条件は

$$x^2 + y^2 + z^2 \geq a^2 \quad (5.3.13)$$

となります。この例以外に、半径 a の球殻に封じられた気体分子の運動なども球殻内部だけを運動するように拘束されるので、各分子の座標には $x^2 + y^2 + z^2 \leq a^2$ という非ホロノミックな拘束条件が付い

⁷興味のある方は、ゴールドスタイン「古典力学」(吉岡書店)や大貫義郎「解析力学」(岩波書店)等を参照されたい。

⁸*rheonom* とか *scleronom* という用語は Boltzmann にはじまるとされる。*rheonom* の *rheo* は“流れ”を意味し、時間と共に拘束条件の式の形が流動的に変化するという意味合いが、*scleronom* の *sclero* は“硬い”という意味で、拘束条件が時間的に固定しているという意味合いを表していると考えられる。



できます。

2つ目の例として積分不可能な拘束条件というのがあります。よく引き合いにだされる例として半径 a の円盤が盤面を常に垂直に保ちながら水平な $x - y$ 平面上を滑らずに転がる運動があります（上右図参照）。この運動を記述する座標として円盤の中心座標 x, y と円盤の軸周りの回転角 ϕ 、そして円盤の回転軸と y 軸のなす角 θ をとることができます。円盤の中心の速度の大きさは

$$v = a\dot{\phi} \tag{5.3.14}$$

その x, y 成分は

$$\dot{x} = v \cos \theta = a \cos \theta \cdot \dot{\phi}, \quad \dot{y} = -v \sin \theta = -a \sin \theta \cdot \dot{\phi} \tag{5.3.15}$$

この2つから

$$\begin{cases} dx - a \cos \theta \cdot d\phi = 0 \\ dy + a \sin \theta \cdot d\phi = 0 \end{cases} \tag{5.3.16}$$

という拘束条件を表す微分方程式が得られます。これを積分して $f_1(x, y, \theta, \phi) = 0, f_2(x, y, \theta, \phi) = 0$ というホロノミックな条件式に変形できればいいのですが、それはできません。というのは (5.3.16) の θ は変数で、これを規定する条件がないため、問題全体を実際に解かなければ積分を実行できないことになります。具体的にみていきましょう。いまそれが仮に可能だとして、ホロノミックな条件式の全微分をとると

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial x} dx + \frac{\partial f_1}{\partial y} dy + \frac{\partial f_1}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f_1}{\partial \phi} d\phi &= 0 \\ \frac{\partial f_2}{\partial x} dx + \frac{\partial f_2}{\partial y} dy + \frac{\partial f_2}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f_2}{\partial \phi} d\phi &= 0 \end{aligned} \tag{5.3.17}$$

となります。この式と (5.3.16) を比較すると、(5.3.16) には $d\theta$ をもつ項がないので $\partial f_i / \partial \theta = 0 (i = 1, 2)$ でなければなりません。このことは何を意味しているのかというと、 x, y, ϕ の値を一定に保ったまま、OP 軸の回りに円盤を回転させれば円盤の向きは勝手に変えられ、このとき θ は x, y, ϕ の値に無関係に任意の値をとることができるということです。逆に、 $f_i = 0$ が成り立つとすれば f_i は θ を含むことができず、それゆえ θ に関する偏微分 $\partial f_i / \partial \theta$ は 0 になることを意味します。しかし、 θ を含まない拘束条件 $f_1(x, y, \phi) = 0, f_2(x, y, \phi) = 0$ からは $\sin \theta, \cos \theta$ を使って表された (5.3.16) を導けないことは明らかで、(5.3.16) を積分してホロノミックな条件式に変形することはできないということになります。

可積分性という観点からいえば、ホロノミックな拘束条件は可積分で $f(q_1, q_2, \dots, q_n, t) = 0$ という形で表されますが、非ホロノミックな拘束条件は可積分ではないので、そのような形では表されないということになります。

**** 蛇足終わり